

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G11B 7/24

C22C 9/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03120231.4

[43] 公开日 2003 年 9 月 17 日

[11] 公开号 CN 1442853A

[22] 申请日 2003.3.5 [21] 申请号 03120231.4

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 5 [33] JP [31] 2002 - 059005

[32] 2002. 7. 11 [33] JP [31] 2002 - 202744

[32] 2002. 11. 6 [33] JP [31] 2002 - 322708

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 堀江通和 大野孝志

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

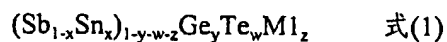
代理人 徐 迅

权利要求书 2 页 说明书 53 页 附图 7 页

[54] 发明名称 用于信息记录媒体的相变记录材料
及使用此材料的信息记录媒体

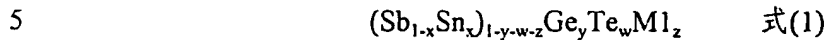
[57] 摘要

一种用于以结晶态为非记录态、非晶态为记录态的信息记录媒体的相变记录材料, 它含有式(1)的组作为其主要成分, 式中, x 、 y 、 z 和 w 各自代表原子数, x 、 z 和 w 是分别满足 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 和 $0 \leq w \leq 0.1$ 的数值, 元素 M1 是选自以下元素的至少一种元素: In、Ga、Pt、Pd、Ag、稀土元素、Se、N、O、C、Zn、Si、Al、Bi、Ta、W、Nb 和 V, 并且(I)当 $z=0$ 且 $w=0$ 时, y 是满足 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 的数值; (II)当 $0 < z \leq 0.3$ 且 $w=0$ 时, y 是满足 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 的数值; 和(III)当 $0 \leq z \leq 0.3$ 且 $0 < w \leq 0.1$ 时, y 是满足 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 的数值。



ISSN 1008-4274

1. 一种用于以结晶态为非记录态、非晶态为记录态的信息记录媒体的相变记录材料, 它含有下式(1)的组成作为其主要成分:



式中, x 、 y 、 z 和 w 各自代表原子数, x 、 z 和 w 是分别满足 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 和 $0 \leq w \leq 0.1$ 的数值, 元素 M1 是选自以下元素的至少一种元素: In、Ga、Pt、Pd、Ag、稀土元素、Se、N、O、C、Zn、Si、Al、Bi、Ta、W、Nb 和 V, 并且

- 10 (I) 当 $z=0$ 且 $w=0$ 时, y 是满足 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 的数值;
(II) 当 $0 < z \leq 0.3$ 且 $w=0$ 时, y 是满足 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 的数值; 和
(III) 当 $0 \leq z \leq 0.3$ 且 $0 < w \leq 0.1$ 时, y 是满足 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 的数值。

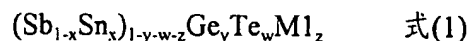
2. 如权利要求 1 所述的相变记录材料, 其特征在于, 所述信息记录媒体是可重写的信息记录媒体。

- 15 3. 如权利要求 1 或 2 所述的相变记录材料, 其特征在于, 所述式(1)满足 $(1-x) \times (1-y-w-z) \geq 0.5$ 。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的相变记录材料, 其特征在于, 所述式(1)满足 $0.1 \leq y+z+w \leq 0.4$ 。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的相变记录材料, 其特征在于, 所述式(1)
20 中的 x 满足 $0.1 \leq x \leq 0.35$ 。

6. 一种以结晶态为非记录态、非晶态为记录态的光学信息记录媒体, 它使用含有下式(1)的组成作为其主要成分的相变记录材料:



- 式中, x 、 y 、 z 和 w 各自代表原子数, x 、 z 和 w 是分别满足 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 和 $0 \leq w \leq 0.1$ 的数值, 元素 M1 是选自以下元素的至少一种元素: In、Ga、
25 Pt、Pd、Ag、稀土元素、Se、N、O、C、Zn、Si、Al、Bi、Ta、W、Nb 和 V, 并且

- (I) 当 $z=0$ 且 $w=0$ 时, y 是满足 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 的数值;
(II) 当 $0 < z \leq 0.3$ 且 $w=0$ 时, y 是满足 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 的数值; 和
30 (III) 当 $0 \leq z \leq 0.3$ 且 $0 < w \leq 0.1$ 时, y 是满足 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 的数值。

7. 如权利要求 6 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述信息通过所述相变记录材料的结晶态和非晶态之间的可逆变化而被重写, 该相变记录材料含有所述式(1)的组成作为其主要成分。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述式(1)满足 $(1-x) \times (1-y-w-z) \geq 0.5$ 。

9. 如权利要求 6-8 中任一项所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述式(1)满足 $0.1 \leq y+z+w \leq 0.4$ 。

10. 如权利要求 6-9 中任一项所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述式(1)中的 x 值满足 $0.1 \leq x \leq 0.35$ 。

11. 如权利要求 6-10 中任一项所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述光学信息记录媒体含有相变型记录层和至少一层保护层, 该相变型记录层含有以上式(1)的组成作为其主要成分的相变记录材料。

12. 如权利要求 6-11 中任一项所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述光学信息记录媒体还含有反射层, 该反射层含有 Ag 作为其主要成分。

用于信息记录媒体的相变记录材料及
使用此材料的信息记录媒体

5

技术领域

本发明涉及相变记录材料和使用该相应记录材料的信息记录媒体, 该材料采用结晶态作为非记录状态, 非晶态作为记录状态。具体而言, 本发明涉及用于信息记录媒体的相变记录材料和使用此相应记录材料的信息记录媒体, 在该材料上
10 可进行高速的记录/擦除。此外, 本发明涉及一种信息记录媒体, 该媒体易于进行初始晶体化、信号振幅高、反复重写特性优异、保存稳定性优异、在高传递率记录时抖动性(jitter property)优异。

背景技术

15 对于一种可重写的信息记录媒体, 已知一种方法, 在该方法中, 通过影响能量束或能量流, 如光或电流(焦耳加热), 可使金属或半导体的晶体结构发生可逆转的变化 [J, Feinleib 等, 《非晶态半导体的快速、可逆的光诱导的结晶化》(Rapid Reversible Light-Induced Crystallization of Amorphous Semiconductors), Appl. Phys. lett., 第 18 卷(1971), 第 254-257 页, 美国专利第 3530441 号]。

20 目前, 在信息记录媒体上实际用于记录的可重写相变记录材料, 是利用了结晶相和非晶态之间的可逆转变, 从而使结晶态处于记录/擦除状态, 并在记录时形成非晶态的标记物。通常, 记录层被局部加热到高于熔点的温度, 然后被快速冷却, 形成非晶态标记物; 记录层在最高为熔点到最低为结晶温度的近似温度下加热, 然后缓慢冷却, 以使该记录层在最高为结晶温度的温度下保持一段时间, 以
25 进行结晶。即, 通常是利用稳定的结晶相和非晶态相之间的可逆转变。通过检测结晶态和非晶态之间的物理参数如折射率、电阻、体积的差异和密度变化, 可重新获得信息。

尤其是, 对于用作光学记录媒体的信息记录媒体, 通过利用由聚焦光束的辐射而局部引起的结晶态和非晶态之间的伴随着可逆转变而变化的反射率的变化,
30 进行信息的记录/检索/擦除。这种具有相变型和可重写类型相变型记录层的光学

信息记录媒体已经被开发,并且在实践中已经用作低成本大容量的记录媒体,具有优异的便携性、耐候性、抗冲击性等。例如,可重写 CD,如 CD-RW,已经被广泛使用,可重写 DVD,如 DVD-RW, DVD+RW 和 DVD-RAM 也在市场上销售。

5 在许多情况中,硫属元素化合物合金被作为用于这种相变型记录层的材料。作为这类硫属元素化合物合金,可以提及的有 GeSbTe 型、InSbTe 型、GeSnTe 型或 AgInSbTe 型合金等。特别是,GeTe-Sb₂Te₃ 假二元合金型材料已广泛用作光学记录媒体的记录层材料,并且,近年来,人们还积极研究这种合金在利用电阻变化的非依电性存储器中的应用。

10 但是,随着近年来信息容量的增加,人们越来越需要可以较高速率在其上进行信息的记录/纠正的光学记录媒体。此外,记录信息的储存稳定性高也是信息记录媒体所需具备的重要性能之一,即记录在光学记录媒体上的信息不损坏,并且即使长期储存也稳定。在上述多种信息记录媒体中,对于可重写的信息记录媒体,仅仅为了得到高速重写性,例如在利用非晶态和结晶态之间的相变的情况中,使用具有高结晶速率的材料即可满足要求。但是,对于使用可高速结晶的材料的情况,15 储存期间非晶态在短时间内结晶的倾向往往会很明显。因此,为了获得具有高速的记录/检索性能、并且记录信息的储存稳定性高的可重写信息记录媒体,需要在擦除时由高速结晶而使非晶态以高速转变为结晶态;相反,在处于邻近室温的储存状态下则需要由极其缓慢的结晶导致非晶态的稳定化作用。即,从表面上看,相变记录材料需要具有自相矛盾的性能。

此外,在进行多次的信息重写后信号性能的稳定性,即高的反复重写性能也是可重写的信息记录媒体所需的重要性能之一。

此外,在可重写信息记录媒体用作其信息的记录/擦除通过光学进行的光学记录媒体的情况中,记录层在生产后往往会难以在短时间内进行初始的结晶化作用。

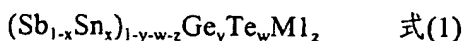
25 但是,从提高生产率的角度看,在短时间内进行初始的结晶化作用也是光学记录媒体以及由此推及的可重写的信息记录媒体所需的重要性能之一。

发明内容

在这些情况下,本发明可满足上述这些要求。本发明的一个目的是提供一种相变记录材料和使用该材料的信息记录媒体,该材料能用作信息记录媒体,该媒体可以较高速率进行记录/擦除、记录的信号的储存稳定性高、重写性能优异、生

产率高。此外，本发明的一个目的是提供一种光学记录媒体，该媒体是信息记录媒体的应用形式之一。

换句话说，本发明提供一种用于信息记录媒体的相变记录材料，该材料利用结晶态作为非记录态、非晶态作为记录态，该材料的主要成分为下式(1)所示组合物：



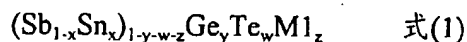
式中，x、y、z和w各自代表原子数，x、z和w是分别满足 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 和 $0 \leq w \leq 0.1$ 的数值，元素Ml是选自以下元素的至少一种元素：In、Ga、Pt、Pd、Ag、稀土元素、Se、N、O、C、Zn、Si、Al、Bi、Ta、W、Nb和V，并且

(I) 当 $z=0$ 且 $w=0$ 时，y是满足 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 的数值；

(II) 当 $0 < z \leq 0.3$ 且 $w=0$ 时，y是满足 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 的数值；

(III) 当 $0 \leq z \leq 0.3$ 且 $0 < w \leq 0.1$ 时，y是满足 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 的数值。

本发明还提供一种信息记录媒体，该媒体利用结晶态作为非记录态，非晶态作为记录态，该媒体使用以式(1)的组合物作为主要成分的相变记录材料：



式中，x、y、z和w各自代表原子数，x、z和w是分别满足 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 和 $0 \leq w \leq 0.1$ 的数值，元素Ml是选自以下元素的至少一种元素：In、Ga、Pt、Pd、Ag、稀土元素、Se、N、O、C、Zn、Si、Al、Bi、Ta、W、Nb和V，并且

(I) 当 $z=0$ 且 $w=0$ 时，y是满足 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 的数值；

(II) 当 $0 < z \leq 0.3$ 且 $w=0$ 时，y是满足 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 的数值；

(III) 当 $0 \leq z \leq 0.3$ 且 $0 < w \leq 0.1$ 时，y是满足 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 的数值。

附图说明

图1(a)和1(b)是阐述光学记录介质的层结构的示意图。

图2是阐述在光学记录媒体上进行的记录方法中记录光学的能量模式的示意图。

图3是阐述在非晶态标记物记录时的温度记录和通过重结晶进行的擦除时的温度记录的示意图。

图4是阐述非依电性储存器的一个单元的结构截面图。

图 5(a)、5(b)、5(c)和 5(d)是阐述本发明实施例中的光学记录媒体的记录特性的图。

图 6(a)、6(b)、6(c)和 6(d)是阐述本发明另一实施例的光学记录媒体的记录特性的图。

5 图 7 是阐述本发明又一实施例的光学记录媒体的记录特性的图。

具体实施方式

通过使用含有以上述组合物(包含将 Ge 加到 Sb-Sn 型合金中)作为主要成分的合金的记录层, 可获得其相变速率高于常规已知信息记录媒体的信息记录媒体, 其记录/擦除也由此而以较高速率进行。例如, 对于信息记录媒体中的一种光学记录媒体, 通常已经使用具有如 GeSbTe 组合物的相变记录材料。但是, 对于可提供足以使擦除可在高速下进行这一程度的高结晶速率的组合物, 其结晶的作用可能并不均匀, 并且噪音往往会很明显, 从而产生了问题。另一方面, 使用本发明所用的 SbSnGe 型的相变记录材料, 其结晶速率会很高, 而且结晶能均匀, 因此
10 这种材料优选用于高速记录。此外, 如果使用常规的光学记录媒体, 往往会难以同时获得高的结晶速率和高的记录信号保存稳定性。但是, 使用本发明相变记录材料的信息记录媒体, 则可同时获得上述两种性能。

1. 相变记录材料

20 本发明所用的相变记录材料是用于信息记录媒体的相变记录材料, 它以结晶态为非记录态, 以非晶态为记录态, 其主要成分为下式(1)的组合物:



式中, x、y、z 和 w 各自代表原子数, x、z 和 w 是分别满足 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 和 $0 \leq w \leq 0.1$ 的数值, 元素 Ml 是选自以下元素的至少一种元素: In、Ga、Pt、Pd、Ag、稀土元素、Se、N、O、C、Zn、Si、Al、Bi、Ta、W、Nb 和 V,
25 并且

(I) 当 $z = 0$ 且 $w = 0$ 时, y 是满足 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 的数值;

(II) 当 $0 < z \leq 0.3$ 且 $w = 0$ 时, y 是满足 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 的数值;

(III) 当 $0 \leq z \leq 0.3$ 且 $0 < w \leq 0.1$ 时, y 是满足 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 的数值。

30 在本发明说明书中, “具有预定的组合物作为主要成分”是指预定组合物的含量至少占总材料或者占该预定组合物的全部层的 50 原子%。

此外,当本发明所用的信息记录媒体是光学记录媒体时,“以结晶态作为非记录态,以非晶态作为记录态”是指在结晶相中形成非晶态标记物。

在本发明中,Ge被掺入Sb-Sn合金中。Ge的作用是控制相变记录材料的结晶速率,因此,通过控制Ge的含量在预定的范围内(10原子%-30原子%),就可
5 获得具有适合于高速记录的结晶速率的相变记录材料。

此外,在本发明中,可根据需要将Te掺入Sb-Sn-Ge合金中,可获得记录性能更优异的相变记录材料。具体而言,通过掺入Ge,即使在对经过长期储存的相变材料进行重复性记录的情况下,也可获得良好的记录性能。Te还以与Ge相同的方式控制结晶速率的作用,因此,当将Ge和Te掺入Sb-Sn型合金中,Ge含
10 量的范围可扩大。具体而言,Ge含量的下限可减少到1原子%。此外,减少Ge的含量,相变记录材料在长期储存后的记录性能也得到提高。

在本发明中,通过将预定的元素如In掺入Sb-Sn-Ge合金或Sb-Sn-Ge-Te-合金中,还可获得额外的效果,如信号振幅增加。此外,通过使用预定元素如In,在一些情况下,还可与Ge和Te一起进一步控制结晶速率。

15 换句话说,在本发明中,通过将Ge掺入Sb-Sn型合金中,可获得通过良性地控制结晶速率而具有优异的高速率记录和记录信号储存稳定性高的相变记录材料。此外,通过将另一种元素如Te和/或In掺入Sb-Sn-Ge合金中,即使在对经过长期储存的相变记录材料进行重复性记录的情况下,还可获得进一步的效果,如良好的记录性能,并且信号振幅增加。此外,根据掺入Sb-Sn-Ge合金中的元素,
20 可更精确地控制结晶速率,并且对于记录性能,如长期储存后的记录性能也是有利的。因此,根据本发明,可获得具有实际使用所需的性能的相变记录材料。

此外,在本发明中,通过使用具有上式(1)的组合物作为主要成分的相变记录材料,用于以结晶态为非记录态、以非晶态为记录态的信息记录媒体,则可显著改善记录信号质量。特别是,通过使用上述相变记录材料作为可重写的信息记录
25 媒体,可以获得:高速的记录/擦除;记录信号的储存稳定性的提高;重写性能的提高;在对经长期储存的可重写的信息记录媒体上进一步进行重写的情况下,重写性能的提高。此外,还可获得易于进行初始晶体化和生产率高的可重写的信息记录媒体。作为可重写的信息记录媒体,例如,可提及的有光学记录媒体(如CD-RW),在此媒体上,通过利用由于聚焦光束的辐照而导致的结晶态和非晶态之间的
30 的可逆转变所产生的反射率的变化来进行信息的记录/纠正/擦除。

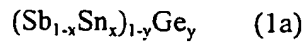
下面将结合以下内容解释相变记录材料:(A)当 $z=0$ 且 $w=0$ 时;(B)当0

$z < 0.3$ 且 $w = 0$ 时; (C) 当 $0 \leq z \leq 0.3$ 且 $0 < w \leq 0.1$ 时; (D) 其它内容; 其中, (A)、(B)和(C)指在上式(1)中。

(A) 当 $z = 0$ 且 $w = 0$ 时

当式(1)中的 $z = 0$ 且 $w = 0$ 时, 本发明的相变记录材料是 SbSnGe 三元组合物,

5 上式(1)变为下式(1a):



式中, x 和 y 分别是满足 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 和 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 的数值。

在式(1a)中, 当 x 至少为 0.01 时, 结晶态易于均一, 且纠正时的噪音减少, 这是有利的。在此, 均一的结晶态指一种多晶结构, 该结构主要包含单晶相和微
10 晶粒。微晶粒指其平均晶粒大小与记录标记物的大小相同或低于该大小、且晶粒大小的分散小的微晶。

在式(1a)中, x 较佳是大于等于 0.05, 更佳是大于等于 0.1, 还更佳是大于等于 0.15, 特别优选大于等于 0.2。当 x 在此范围内时, 可获得更均一的结晶态, 并且检索时的噪音进一步减少。

15 相反, 在式(1a)中, 当 x 小于 0.01(Sn 少于 1 原子%)时, 在整个相变记录材料中将没有均一的结晶态形成。这意味着将得不到设想作为形成高质量非晶性记录标记物的均一的初始晶体化态(非记录态)。即, 在整个相变记录材料中将得不到均一的结晶态, 意味着将难以使结晶态处于非记录态、使非晶态处于记录态。

此外, 当 x 的值大时, 结晶态和非晶态之间的光学特性的差异将变得显著,
20 因此, 当将本发明的信息记录媒体用作光学记录媒体时, 可获得高的信号振幅。但是, 当 x 大于 0.5 时, 非晶态标记物的形成(记录)和非晶态标记物的结晶(擦除/非记录态)将难以稳定进行, 因此 x 最大为 0.5。此外, 当在结晶态和非晶态之间重复进行可逆的相变时, 为了能更安全地进行这种可逆的相变(信息的重写)至少 1000 次, x 较佳 $x \leq 0.4$, 特别优选 $x \leq 0.35$ 。据认为, x 的值更佳处于上述范围之
25 内, 因为当掺入过量的 Sn 时, 据认为由 Sn 的相分离引起的结晶/非晶态机制的变化所致的相变记录材料的相变将不会发生。

特别地, 当 x 为至少 0.2 到至多 0.35 范围内的小的数值时, 虽然信号振幅往往会变低, 但是相变记录材料的耐用性在进行重复性记录时往往会得到提高, 这是优选的。

30 因此, 在本发明使用的相变记录材料中, 通过控制 x 的值, 可灵活地实现上述性能, 因此, 可根据使用了该相变记录材料的信息记录媒体的用途使用适当的

组合物。

另一方面，通过改变上式(1a)中 Ge 的含量，可控制结晶速率。即，当在记录层组合物 $(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ge}_y$ 中的 y 为小的值时，结晶速率往往是高的。对于可重写的信息记录媒体，考虑到在短时间进行记录/擦除，结晶速率较高是高的。因此，
5 为了根据可重写的信息记录媒体的记录条件获得适当的结晶速率，要掺入的 Ge 含量应可任意地控制。具体而言，考虑到如使用可重写的信息记录媒体作为光学记录媒体，y 的范围至少为 0.1，较佳至少为 0.12，更佳至少为 0.15，另一方面，y 至多为 0.3，较佳至多为 0.25，更佳至多为 0.2，因为聚焦的光束的扫描线性速率调整机制、激光功率上升时间等等受到限制。

10 如上所述，当 Ge 含量低时(y 减少)，结晶速率增加。对于本发明的相变记录材料，需要达到一定程度的结晶速率。但是，如果结晶速率太高，则在重新固化时，先前在非晶态形成的过程中，熔化的相变记录材料可能重结晶，从而往往会得不到非晶态。此外，所获得的非晶态的储存稳定性往往会下降。因此，为了使结晶态处于非记录态、非晶态处于记录态，需要使 y 至少为 0.1(Ge 掺入的量至少
15 为 10 原子%)。

此外，在本发明使用的相变记录材料中，Ge 被认为与非晶态标记物的稳定性相关。即，据认为，当 Ge 含量增加时，非晶态标记物的稳定性往往会得到提高。但是，如果 y 大于 0.3，非晶态标记物往往过于稳定，从而使得在短时间进行重结晶(擦除)和初始晶体化变得困难。在上述式(1a)中，当 Ge 含量在至少 10 原子%
20 到至多 30 原子%的范围内时，非晶态标记物将非常稳定，同时还保证了所需的结晶速率，并且，不仅仅是结晶态和非晶态可分别用作非记录态和记录态，记录信号的储存稳定性也将是优异的。

在本发明使用的相变记录材料中，结晶速率较佳根据结晶时的温度有明显的变化。即，较佳的是，当结晶时的温度是在一个足够高于结晶温度并接近熔点的高温区域中时，结晶速率是高的；另一方面，结晶速率在接近室温的温度范围中
25 时是低的。在本发明中，通过使用 Ge，可实现上述结晶速率的温度依赖性。

(B) 当 $0 < z \leq 0.3$ 且 $w = 0$ 时

当上式(1)中的 $0 < z \leq 0.3$ 且 $w = 0$ 时，本发明的相变记录材料具有 SbSnGeM1 的四元组合物，上式(1)为下式(1b)：

30
$$(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y-z}\text{Ge}_y\text{M1}_z \quad (1b)$$

式中，x 和 y 是分别满足 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 和 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 的数值。在上式(1b)中，元

素 M1 为选自以下的元素中的至少一种: In、Ga、Pt、Pd、Ag、稀土元素、Se、N、O、C、Zn、Si、Al、Bi、Ta、W、Nb 和 V。

5 为了提高在经过长期储存的非晶态记录标记物上进行重写时的重写性能, Sn 的含量较佳是低的。但是, 如果 Sn 的含量少, 往往会得不到均一的结晶态, 噪音也往往会明显, 并且在一些情况下初始性能会有某种程度的损坏。在这种情况下, 通过掺入元素 M1, 会抑制噪音的增加。即, 通过使用元素 M1, 可获得初始性能优异、并在经过长期储存的非晶态记录标记物上进行重写时具有良好的重写性能的圆盘。

10 将式(1b)中的 x 值取在大于等于 0.01 小于等于 0.5 的范围内的原因, 与上面内容(A)中的解释相同。此外, 在上式(1b)中, 当 x 大时, 结晶态和非晶态之间光学特性的差异往往会很明显, 因此, 当本发明的信息记录媒体被具体用作光学记录媒体时, 可获得高的信号振幅。但是, 从进一步提高反复重写耐久性以及在经过长期储存的非晶态记录标记物上进一步进行重写的情况中的信号性能的角度看, x 较佳至多为 0.2。在上式(1a)的 SbSnGe 三元组合物中, 当 $x \leq 0.2$ 时, 该媒
15 体的噪音变得明显, 但是, 当 x 为小的值时, 通过加入元素 M1, 可减少噪音。因此, 可获得在经过长期储存的记录标记物上进一步进行重写时其信号性能更优异的相变记录材料。

20 在上式(1b)中, 因为需要掺入元素 M1, 所以 z 的值高于 0, 但是, z 较佳至少为 0.005, 更佳至少为 0.01。在此范围内, 整个相变记录材料中的结晶态将更均一, 噪音将减少。此外, 当 z 处于上述范围之内时, 即使在上式(1b)中 $x \leq 0.2$, 仍可确保减少噪音。另一方面, z 的值至多为 0.3, 较佳至多为 0.25, 更佳至多为 0.2。在此范围内, 在结晶态和非晶态之间发生相变时, 反射率的变化将足够大, 并且, 相变速率可得到增加。

25 在上式(1b)中, 元素 M1 至少是一种选自以下的元素: In、Ga、Pt、Pd、Ag、稀土元素、Se、N、O、C、Zn、Si、Al、Bi、Ta、W、Nb 和 V。通过使用少量的这种元素 M1, 过了长时间间隔后的记录性能得到提高, 或者可进一步获得其它效果, 而基本上不改变结晶速率。下面, 将从以下方面解释元素 M1 的效果: (B-1) 选自 In、Ga、Pd、Pt 和 Ag 的元素; (B-2) 稀土元素; (B-3) 选自 Se、N、O、C、Zn、Si、Al、Bi、Ta、W、Nb 和 V 的元素。

30 通过使用元素 M1, 在一些例子中可控制结晶速率。因此, 通过使用元素 M1, 上式(1b)的 SbSnGeM1 四元组合物中的 Ge 含量的下限可减少(Ge 的量可小于 10

原子%)。这将在(B-4)项内容中进行解释。但是,使用元素 M1 对结晶速率进行的调整是一种次要的效果,对于相变记录材料的结晶速率的调整,由控制 Ge 含量而进行的调整才是首要的。

(B-1) 选自 In、Ga、Pd、Pt 和 Ag 的元素

- 5 当上式(1b)中的元素 M1 是选自 In、Ga、Pd、Pt 和 Ag 中的元素时,虽然初始晶体化会有些困难,但是通过增加结晶温度可使非晶态标记物的稳定性增加。此外,当本发明的相变记录材料用于光学记录媒体的记录层时,信号振幅会增加,这将是有益的。在此,信号振幅的增加是指结晶态和非晶态之间的反射率的变化增加。
- 10 当相变记录材料中的 Sn 含量减少时,在一些情况下,信号振幅会变低,在这样的情况中,通过使用上述元素作为元素 M1,可补偿信号振幅的减少。当 Sn 含量下降时,反复重写性能等等可得到提高,因此,当至少一种选自 In、Ga、Pd、Pt 和 Ag 的元素被用作元素 M1 时,上式(1b)中的 x 较佳至多为 0.2,特别优选至多为 0.15。
- 15 特别地,当要加入的元素 M1 是 In 或 Ga 时,在经过了长期储存的记录标记物上进行重写时的重写性能得到提高。In 与 Ga 相比,In 减少噪音的效果较高。当要加入的元素 M1 为 Pt 或 Pd 时,虽然信号振幅的提高会较小,但是初始晶体化能容易地进行,这是有利的。

- 在这些元素中,当将本发明的相变记录材料用作光学记录媒体时,最佳是使用 In。当使用 In 时,较佳是控制 In 和 Sn 的含量。具体而言,上式(1b)中 $x+z$ 较佳至少为 0.05,特别优选为至少 0.1。此外,上式 $x+z$ 较佳至多为 0.3,特别优选为至多 0.25。
- 20

(B-2) 稀土元素

- 在上式(1b)中,元素 M1 可以是稀土元素。稀土元素是元素周期表中的 3B 族元素,具体而言,稀土元素包括 Sc、Y、镧系元素和铪系元素。元素周期表中的 3B 族元素具有类似的特性,因此上述元素中的任一种都可用作元素 M1。较佳的是其电子构型中的 4f 轨道被依次填满的一些元素;并且,较佳的是使用一种或多种镧系元素(La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 共 15 种元素),这些元素的性质往往相似。在上述镧系元素中,特别优选的是 Tb 和 Gd。通过使用 Tb 或 Gd,信息记录媒体的初始晶体化将易于进行。
- 25
- 30

此外,当用镧系元素作为元素 M1 时,还可获得下述效果。在本发明的 SbSnGe

- 型相变记录材料中, 结晶速率通常会逐渐下降, 并且如果进行反复性的重写记录, 则记录性能在一些情况下往往会根据例如记录条件而变差。例如, 当将上述相变记录材料作为一种信息记录媒体, 用于可重写的光学记录媒体的记录层时, 当反复性记录的次数超过 1000 次时, 在一些情况下其抖动性往往会变差。这种情况在
- 5 Sn 的 x 在范围为 $0.2 \leq x \leq 0.35$ 内的高值时变得更明显。但是, 当 x 增加时(Sn 的量增加), 信号振幅往往是高的, 并且能以低的功率进行记录, 这是有利的。因此, 如果能减少由于反复性记录的导致的抖动性的变差, 那么尽可能地增加 x 的值(尽可能地增加 Sn 的量)以增加信号振幅则是有效的。镧系元素的加入提供了一种抑制在进行上述反复性记录时伴随着结晶速率下降而出现的抖动性变差的效果。即,
- 10 通过将镧系元素掺入本发明的 SbSnGe 型相变记录材料中, 将可获得信号振幅高、可在其上进行低功率记录、反复性记录的耐久性非常优异的信息记录媒体。

当将本发明的相变记录材料用于光学记录媒体时, 掺入镧系元素的效果将变得特别明显。

(B-3) 选自 Se、N、O、C、Zn、Si、Al、Bi、Ta、W、Nb 和 V 的元素

- 15 当上式(1b)中的元素 M1 是选自 Se、C、Si 和 Al 的元素时, 虽然初始晶体化会变得有些困难, 但是信号振幅会增加, 这是有利的, 并且通过增加结晶温度, 还可获得增加非晶态标记物的稳定性的效果。

此外, 当元素 M1 是选自 Bi、Ta、W、Nb 和 V 的元素时, 虽然信号振幅的提高很小, 但是初始晶体化可容易地进行, 这也是有利的。

- 20 此外, 当元素 M1 是选自 N、O 和 Zn 的元素时, 可在光学特性和结晶速率之间进行细微的调整。

- 当元素 M1 是选自 Se、N、O、C、Zn、Si、Al、Bi、Ta、W、Nb 和 V 中的至少一种元素时, 该元素 M1 的含量的上限最佳为 10 原子%。即, 上式(1b)中的 z 较佳为小于等于 0.1, 更佳小于等于 0.05。这是因为, 如果上述元素掺入量大于
- 25 10 原子%, 在一些情况中噪音将变得明显, 或者初始晶体化变得困难。

(B-4) 使用元素 M1 产生的次要效果

- 通过使用上式(1b)中的元素 M1, 代表 Ge 的量的 y 可减少到小于 0.1。如上述(A)项内容中所解释, 在 SbSnGe 三元组合物中, 为了使结晶速率不至于太高, 并为了维持非晶态记录标记物的形成稳定性和储存稳定性, Ge 的含量不能低于 10
- 30 原子%(y 不能小于 0.1)。但是, 通过加入元素 M1, 可降低结晶速率, 这样在一些情况下可使非晶态有利地形成, 并提高 储存稳定性。当使用 In、Ga、Ag 或铜

系元素(尤其是 Tb 或 Gd)时,该效果特别明显。因此,与 SbSnGe 三元组合物的例子相比,Ge 含量的下限可减少。Ge 含量的减少还产生以下效果。

当掺入大量的 Ge 时,相变记录材料的结晶速率往往变得缓慢,而非晶态相的储存稳定性则往往会提高。即,通过使用 Ge,在邻近室温的温度下,处于储存状态的5 非晶态的重结晶大体上被抑制,从而提高了非晶态的储存稳定性。因此,通过使用 Ge,相变记录材料的记录稳定性得到提高。

但是,非晶态相的这种档案式稳定性的提高在一些情况下会引起这样的问题,即当经过了长时间间隔的非晶态相进行再次结晶时(记录标记物的擦除),相变会进行得不顺利。导致非晶态相的上述重结晶不顺利地进行的原因还未被人们清楚地理解。但是,据认为通过快速冷却形成的非晶态随着时间的流逝会转变为10 另一种更稳定的非晶态,因此在经过长时间的储存后,将不能顺利地结晶。由于之前由快速冷却形成的非晶态处于局部稳定的状态,所以原子键的状态非常有可能在长时间内发生轻微的改变,从而使该非晶态转变成从能量上看比之更稳定的状态。

此外,从人们将重点放在当经过了长时间间隔后使非晶态标记物重结晶(擦除)、然后再次对非晶态标记物进行重写时的记录性能这些角度看,较佳的是在经历了长时间间隔后仍能获得提高的擦除性能的效果,即使通过使在邻近室温的温15 度下非晶态相的储存稳定性变得有些不稳定、尽可能地减少 Ge 的含量而达到这样的效果。

但是,如上所述,在 SbSnGe 型的三元组合物中,如果 Ge 含量低于 10 原子%,结晶速率会变得太高,从而往往会使结晶态难以处在非记录态,而非晶态难以处在记录态。此外,即使形成非晶态,该非晶态往往也会在室温下在储存中重结晶,因此难以使该 SbSnGe 型三元组合物中 Ge 的含量少于 10 原子%。因此,在本发明中,由元素 M1 产生的降低结晶速率的效果或提高非晶态的储存稳定性25 的效果,以及由减少 Ge 含量而产生的增加结晶速率的效果或减少非晶态的储存稳定性的效果是相互均衡的,因此在经过了长时间后的记录性能将得到实质性的提高,且不改变结晶速率。

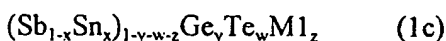
但是,由元素 M1 产生的降低结晶速率的效果并不如由 Te 产生的降低结晶速率的效果那样明显,这在下文将进行描述。因此,当将元素 M1 掺入 SbSnGe 30 型三元组合物中时,如果 Ge 含量的下限低于 5 原子%($y = 0.05$),则相变记录材料的结晶速率将变得太高。因此,如下文所述,虽然在将 Te 掺入 SbSnGe 型三元

组合物的例子中, Ge 含量的下限可降到 1 原子%($y = 0.01$), 但是在将元素 M1 单独掺入 SbSnGe 型三元组合物的例子中, Ge 含量的下限仅可下降到 5 原子%($y = 0.05$).

换句话说, 在上式(1b)中, y 的值至少为 0.05, 较佳至少为 0.08, 更佳至少为 0.1, 更佳至少为 0.12, 特别优选至少为 0.15. 在此范围内, 即使经过了长时间, 仍可获得良好的记录性能. 另一方面, y 的值最多为 0.3, 较佳最多为 0.25, 更佳最多为 0.2. 在此范围内, 在高转化率记录/擦除时可获得所需的结晶速率.

(C) 当 $0 \leq z \leq 0.3$ 且 $0 < w \leq 0.1$ 时

在上式(1)中, 当 $0 \leq z \leq 0.3$ 且 $0 < w \leq 0.1$ 时, 本发明的相变记录材料的组合物中含有 Te. 该式(1)变为下式(1c):



式中, x 和 y 是分别满足 $0.01 \leq x \leq 0.5$, $0.01 \leq y \leq 0.3$ 的数值. 此外, 在上式(1c)中, 元素 M1 是选自以下原子中的至少一种: In、Ga、Pt、Pd、Ag、稀土元素、Se、N、O、C、Zn、Si、Al、Bi、Ta、W、Nb 和 V.

上式(1c)中 x 的取值范围为 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 的原因在上面(A)项内容中有解释. 在上式(1a)的 SbSnGe 三元组合物中, 当 x 增加时(如 $x \leq 0.2$), 结晶态和非晶态之间的光学特性差异往往变得明显, 因此可获得高的信号振幅, 尤其是当本发明的信息记录媒体用作光学记录媒体时. 但是, 从进一步提高在经过长期储存的记录标记物上进行进一步重写的情况下的反复性重写耐久性和信号性能的角度看, 较佳的是将 x 减少到某个程度. 如果加入 Te, 即使在 x 至少为 0.2 且相对高的情况下, 当在经过长期储存的记录标记物上进行进一步重写时, 其反复性记录耐久性和信号性能仍能提高. 因此, 将会获得在经过长期储存的记录标记物上进一步进行重写的情况下其初始性能、反复性记录耐久性以及信号性能优异的相变记录材料.

Te 含量高于 0 原子%($0 < w$), 较佳至少为 0.1 原子%($0.001 \leq w$), 更佳至少为 1 原子%($0.01 \leq w$), 尤其优选至少为 3 原子%($0.03 \leq w$). 在此范围内, 当在经过长期储存的记录标记物上进行重写时, 其重写性能将是良好的. 另一方面, 如果 Te 的含量高, 则往往会出现 GeTe 的结晶相或 GeSbTe 的结晶相, 这样, 含有 SbSn 作为其主要成分的本发明相变记录材料的结晶结构的均一性将下降, 且结晶相的反射率和信号振幅也会变低. 因此, Te 含量最多为 10 原子%($w \leq 0.1$), 较佳最多为 9 原子%($w \leq 0.09$), 更佳最多为 7 原子%($w \leq 0.07$). 当 Te 含量最多为 7

原子%时,将足以确保结晶相的反射率和信号振幅。

下面将更详细地解释在本发明的相变记录材料中使用 Te 的意义。即,通过使用 Te,上式(1c)中的 Ge 含量可减少到少于 10 原子%($y < 0.1$),更进一步小于 5 原子%($y < 0.05$)。如(A)项内容中所解释的,在 SbSnGe 三元组合物中,从调整结晶速率以使结晶态为非记录态、而非晶态为记录态的角度看,代表 Ge 含量的 y 可以少于 0.1。此外,如(B)项内容所解释的,在含有加到 SbSnGe 中以调节如结晶速率的 M1(如 In)的四元组合物中,Ge 含量的下限可以减少到 5 原子%($y = 0.05$)。但是,在这个例子中,当 Ge 含量低于 5 原子%时,相变记录材料的结晶速率往往会过高。

10 当将 Te 掺入具有这种组合物的相变记录材料中时,可进一步降低结晶速率。如上所述,Ge 是一种能强有力地降低结晶速率的元素。因此,与 SbSnGe 或 SbSnGeM1 的组合物相比,可降低 Ge 含量的下限。减少 Ge 含量还具有以下效果。

当大量掺入 Ge 时,相变记录材料的结晶速率往往会变低,从而可提供非晶态的储存稳定性。即,通过使用 Ge,将可抑制主要在邻近室温的温度下储存的非晶态的重结晶,并且该非晶态的储存稳定性将得到提高。因此,通过使用 Ge,相变记录材料的记录稳定性将得到提高。

但是,非晶态的储存稳定性的这种提高可能引起这样的问题,即在一些情况下,当记录了长时间后,该非晶态再次结晶时(即记录标记物的擦除),相变不能顺利进行。并不很清楚非晶态不能顺利地进行再次结晶的原因,但是,据认为之前由快速冷却形成的非晶态随着时间的流逝而转变成另一种更稳定的非晶态。

因此,从人们将重点放在当经过了长时间后使非晶态标记物重结晶(擦除)、然后再次对非晶态标记物进行重写时的记录性能这个角度看,较佳是在经历了长时间后仍能获得提高的擦除性能的效果,即使这样使得在邻近室温的温度下非晶态相的储存稳定性变得有些不稳定、尽可能地减少 Ge 的含量而达到这样的效果。但是,如上所述,当 Ge 的含量低时,结晶速率往往太高,从而使得使结晶态处于非记录态、非晶态为记录态变得困难。此外,即使形成非晶态,该非晶态也有可能在室温下储存时发生重结晶。因此,在本发明中,通过使用 Te,将使得由 Te 获得降低结晶速率的效果或提高非晶态的储存稳定性的效果与由减少 Ge 含量获得的增加结晶速率的效果或减少非晶态的储存稳定性的效果相互均衡,因此经过了长时间后的记录性能将得到实质性的提高,且不改变结晶速率。

此外,据估计,通过使用 Te,还将获得这样的效果,即由上述随时间而发生

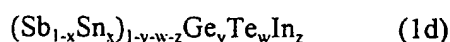
的变化引起的非晶态向另一种更稳定的非晶态的转变将被抑制。

考虑到以上所述,代表上式(1c)中的 Ge 含量的 y 至少为 0.01, 较佳至少为 0.05, 更佳至少为 0.08, 更佳至少为 0.1。在此范围内, 即使长时间过后, 仍能获得良好的记录性能。另一方面, y 的值最多为 0.3, 较佳最多为 0.25, 更佳最多为 0.2。在此范围内, 将可获得在高转化率下进行记录/擦除时所需的结晶速率。

在相变记录材料中与 Ge 结合使用 Te 的一个目的是, 与上述单独使用 Ge 的情况相比, 进一步增加长期储存稳定性。因此, 较佳的是, 将 Te 作为 Ge 的辅助物使用。此外, Ge 和 Te 的总含量较佳为 $y+w \leq 0.3$, 更佳小于等于 0.2。另一方面, 为了确保非晶态标记物的稳定性, $y+w$ 通常至少为 0.05, 较佳至少为 0.07, 更至少为 0.1。

此外, 在上式(1c)中使用元素 M1 的意义在上述(B)项内容中有所解释(通过使用 M1, 将可抑制噪音的增加, 根据所使用的元素 M1 的类型, 将可获得另外的效果, 等等)。此外, 代表上式(1c)中的元素 M1 的含量的 z 的范围和 z 为何在此范围的原因等等在上述(B)项内容中也已作出解释。

通过加入 Te, 相变记录材料其结晶态的稳定性以及信号振幅往往会下降, 因此, 当将起到增加信号振幅作用的元素如 In、Pd、Ag 或 Au 作为元素 M1 与 Te 同时加入时, 将可获得更优良的相变记录材料。更佳的是, 与 Te 同时使用的元素 M1 为 In。在此种情况下, 式(1)变为下式(1d):



特别地, 为了抑制由于 Te 的加入而引起的光对比的减少, In 或 Sn 的量应该大, 并且 In 和 Sn 的总含量 $\{x \times (1-y-w-z) + z\}$ 相对 Te 含量 w 的比值, 即 $\{x \times (1-y-w-z) + z\} / w$ 至少为 2, 更佳至少为 3。

(D) 其它内容

本发明的相变记录材料较佳含有 Sb 作为其主要成分。由于 Sb 是发生高速结晶的最有效的元素, 即使在非晶态标记物的重结晶(擦除)是通过短于 100 纳秒的时间内的能量束辐射进行的情况下, 仍可进行有利的重结晶, 例如, 当所使用的相变记录材料含有 Sb 作为其主要成分时。因此, 在上式(1)中, Sb 含量较佳至少为 50 原子%。即, 较佳的是 $(1-x) \times (1-y-w-z) \geq 0.5$ 。通过使用 Sb 作为主要成分, 将可容易地获得作为基础的含有 Sb 六边形结构的单晶相。

此外, 在上式(1)中, 为了准确地控制结晶速率, 重要的是控制 Ge、Te 和元素 M1 的总含量。因此, $y+z+w$ 较佳至少为 0.1, 更佳至少为 0.15。在此范围内,

将可有利地形成非晶态标记物。另一方面, $y+z+w$ 较佳最多为 0.4, 更佳最多为 0.3。在此范围内, 相变速率将足够高, 在相变时反射率的变化也将变得明显。此外, 在上述范围内, 由 Ge、Te 和元素 M1 的组合而导致的另一种稳定的结晶相的出现也将被抑制。

5 下面将详细解释控制上式(1)中 y 、 z 和 w 的总和的意义。

在上式(1)中, 通过改变 Ge 的含量来控制结晶速率。即, 在记录组合物(Sb_xSn_x) $_{1-y-w-z}\text{Ge}_y\text{Te}_w\text{M1}_z$ 中, 当 y 值小时, 结晶速率往往会变高。通常, 在可重写的信息记录媒体上在短时间内进行记录/擦除时需要高的结晶速率。因此, 为了根据可重写的信息记录媒体的记录条件获得结晶速率, 应任意地控制要加入的 Ge 的含量。但是, 结晶速率还涉及到 z 和 w 的值, 并且当 z 或 w 的值大时, 结晶速率往往会变低。因此, 为了控制结晶速率, 需要在 z 或 w 的值大时通过减少 y 来将 $y+z+w$ 的值控制在上述预定的范围内。

JP-A-63-201927 公开了一次写入型的记录元件, 该元件包含 SbSnGe 合金。但是, 形成该记录标记物的原理与本发明不同。即, 在 JP-A-63-201927 的一次写入型媒体中, 将在制备此媒体时获得的非晶态膜用作非记录态, 而通过光辐射在其中形成结晶记录标记物。另一方面, 在本发明的相变记录材料中, 相变记录材料的结晶态处于非记录态, 非晶态处于记录态。尤其是当将本发明的相变记录材料用于光学记录媒体时, 重要的是含有该相变记录材料的整个记录层处于均一的结晶态。在光学记录媒体中, 非晶态的记录标记物在上述均一的结晶态记录层中形成。

在此, 相变记录材料所需的性能在结晶记录标记物形成于一次写入型媒体上的情况与本发明媒体中的非晶态记录标记物的形成的情况有明显的不同。

首先, 相变记录材料所需的结晶速率的范围在结晶记录标记物形成于一次写入型媒体上的情况与本发明媒体中的非晶态记录标记物的形成的情况不同。即, 在结晶记录标记形成于一次写入型媒体之上的情况中, 需要使用具有非常高的结晶速率的相变记录材料, 因为不仅仅是之前形成的结晶记录标记物不需要恢复成非晶态, 而且从确保结晶标记物的稳定性的角度看, 该记录标记物恢复成非晶态也是不利的。此外, 在结晶速率低的相变记录材料中, 在被采用如光辐射处理而熔化的整个区域变成结晶态之前, 该区域部分变成非晶态, 因而记录标记物可能会变形, 这将产生问题。

另一方面, 在本发明媒体的非晶态标记物的形成情况中, 如果相变记录材料

的结晶速率太高,则由光辐射而熔化的区域将重结晶,由此将不能形成非晶态记录标记物。因此,为了稳定地形成非晶态记录标记物,需要在结晶速率和非晶态记录标记物的稳定性相互很好地均衡的情况下获得结晶速率。因此,为了保持结晶速率和非晶态记录标记物的稳定性之间的有利的良好平衡,结晶速率的温度依赖性较佳是高的。即,在非晶态记录标记物重结晶的情况下,结晶时的温度是在高的温度区域中,该温度应足够高于结晶温度,并接近熔点,并且,在此温度范围中结晶速率较佳是高的。另一方面,从增加非晶态记录标记物的稳定性的角度看,在足够低于结晶温度并接近室温的低温区域中,结晶速率较佳是低的,这是为了防止非晶态标记物的重结晶。在本发明的相变记录材料中,通过使用 Ge,并通过进一步控制 Ge 的含量,可实现结晶速率的上述温度依赖性。

其次,在于一次写入型媒体上形成结晶的情况与本发明媒体中的非晶态记录标记物的形成情况中,在相变记录材料晶核形成方面所需的特性也是完全不同的。即,在结晶记录标记物在非晶态中形成的情况中,需要大量的晶核存在于非晶态中。这是因为结晶记录标记物在没有晶核的区域中不能形成,它需要在待形成标记物的区域中存在大量的晶核,以准确地控制结晶记录标记物的形状和位置。如果晶核的数量不够,由于结晶记录标记物形成的位置依赖于晶核的位置,记录性能如抖动性等往往会变差。

另一方面,在本发明媒体中非晶态记录标记物形成为均一的结晶态的情况中,较佳的是在相变记录材料中没有晶核,或者,即使存在晶核,它们的数量也少到晶核不会在非晶态记录标记物的形成过程中起实质性作用的程度。这是因为,如果晶核在标记物形成的过程中起到有效的作用,则于其上要形成非晶态标记物的部分或全部熔化的区域将重结晶,而不能形成非晶态。即,在形成非晶态的情况中,较佳是仅通过相变记录材料的热历史来限定标记物的形状,而尽可能地不受晶核数量或位置的影响。

此外,在本发明中,即使在以重结晶对非晶态记录标记物进行擦除时,在记录标记物中不存在晶核,仍会发生结晶生长,在记录标记物的外围出现作为起点的晶体,因此,在非晶态中不需要存在晶核。在本发明中,通过使用 Ge 并进一步控制 Ge 含量,可有效地抑制相变记录材料中晶核的形成。通常晶核的形成是在低于晶体生长的温度范围的温度区域内发生的。因此,从在接近室温的温度下非晶态标记物的储存稳定性的角度看,抑制晶核的形成也是优选的。

如上所述,相变记录材料所需的特性(如结晶速率的最优区域)和相变记录材

料的结晶态(如它是否处于存在大量晶核的结晶态,或者它处于具有少量晶核的均一结晶态)在一次写入型媒体上形成结晶记录标记物的情况与本发明媒体中的非晶态记录标记物的形成情况中是不同的。结果,晶体记录标记物形成于其上的相变记录材料的组成范围与于其上形成非晶态记录标记物的相变记录材料当然也不同。

JP-A-2002-11958 公开了一种一次写入型光学记录媒体,该媒体含有 InSnSb 和掺于其中的少量 Ge。但是,该光学记录媒体在呈非晶态的记录层上形成结晶态的记录标记物(晶体记录型),因此,呈非晶态的记录标记物的形成和呈非晶态的该记录标记物的储存稳定性的提高根本就没有被考虑。此外,该记录媒体是一种晶体记录型的光学记录媒体,如该文所具体公开的,其记录层组合中 Ge 的含量少于 5 原子%。

2. 信息记录媒体

本发明的信息记录媒体是一种利用结晶态作为非记录态、非晶态为记录态的信息记录媒体,其特征是使用以上式(1)的组成为其主要成分的相变记录材料。如本文前面“1. 相变记录材料”部分所述,当将以上式(1)的组成作为其主要成分的相变记录材料用于可重写的信息记录媒体时,提高记录信号的质量的效果和提高这种信息记录媒体的产率的效果将变得特别明显。因此,在本发明中,较佳是将该信息记录媒体用作可重写的信息记录媒体,在其上可通过以上式(1)的组成作为其主要成分的相变记录材料的结晶态和非晶态之间的可逆变化来进行信息的重写。

更佳的是,本发明的信息记录媒体是光学记录媒体,并且是具有相变型记录层和至少一层保护层的信息记录媒体,该记录层含有以上式(1)的组成为其主要成分的相变记录材料。更佳的是,该光学记录媒体是可重写的信息记录媒体。

下面,在(A)至(C)项内容中将详细地描述在将相变记录材料用于本发明的可重写光学记录媒体(下文的“可重写的光学记录媒体”将被简称为“光学记录媒体”)的情况下,所述媒体的具体构成和记录/检索的方法。

(A) 层结构

作为光学记录媒体,通常具有图 1(a)或图 1(b)所示的多层结构。即,从图 1(a)和 1(b)可明显看出,较佳的是,在基底上形成用于本发明的光学记录媒体的记录层,以及至少在其一侧上形成抗热保护层。在许多情况下,反射层形成于与记录

和检索的光束的入射方向相反的一侧上,但是,该反射层是不需要的。此外,半透明的吸收膜则任选地形成于该光线入射方向的一侧上,其目的是控制光线的吸收。此外,保护层较佳是形成于记录层的至少一侧上,将其制成具有不同性能的材料的多层结构。

5 下面将解释该记录层。

至于记录层中所含有的材料,上式(1)的相变记录材料是主要的成分。为了有效地获得本发明的效果,上式(1)的相变记录材料的量通常占整个记录层的至少 50 原子%,较佳至少 80 原子%,更佳至少 90 原子%,特别优选至少 95%。含量越高,本发明的效果越明显。但是,即使在记录层形成时掺入另外的成分,如 O 或
10 N,如果这种成分的含量在几个原子百分数到 20 原子%的范围之内,则仍可确保获得本发明的效果,如高速记录/擦除。

记录层的厚度通常至少为 1 纳米,较佳至少为 5 纳米,特别优选至少为 10 纳米,从而使得结晶态和非晶态之间的反射率对比变得足够,且结晶速率也变得足够,从而在短时间内能进行记录/擦除。此外,反射率本身也将变得足够。另一
15 方面,记录层的厚度通常最多为 30 纳米,较佳最多为 25 纳米,特别优选最多为 20 纳米,从而可获得足够的光学对比,并且在记录层上不形成裂痕。此外,记录敏感性也不会因热容量的增加而出现明显的退化。此外,在上述膜厚度范围内,由于相变而产生的体积变化也会得到适当的抑制,从而记录层自身或将于其上或
20 其下形成的保护层的微观且不可逆的、可能导致噪音的变形,在重复进行重写时将不太可能积累。这种变形的积累往往会减少反复性重写的耐久性,通过将记录层的厚度制造在上述范围内即可抑制这种倾向。

当使用具有其数值孔径约为 0.6-0.65 的物镜的 LD(激光二极管)发射波长约为 650 纳米的聚焦光束来进行记录/检索时,例如对于可重新的 DVD,或者对于使用具有数值孔径约为 0.7-0.85 的物镜的蓝色 LD 发射波长约为 400 纳米的聚焦光束
25 来进行记录/检索的高密度媒体,减少噪音的需求变得更严格。因此,在这样的情况中,记录层的更优选的厚度为最多 25 纳米。

通过在惰性气体(具体是 Ar 气)中对预定的合金靶标进行 DC 或 RF 溅射,可获得上述记录层。

此外,记录层的密度通常至少为体积密度的 80%,较佳至少为 90%。体积
30 密度 ρ 通常是下式(2)的近似值,但通过制造大块的由记录层组成的合金组合物,可准确计算该值:

$$\rho = \sum m_i \rho_i \quad (2)$$

式中, m_i 是各元素 i 的摩尔浓度, ρ_i 是各元素 i 的原子量。

在采用溅射进行的膜形成方法中, 通过增加将要辐射于记录层上的高能 Ar 的量, 如在膜形成时减少溅射气体(通常为惰性气体如 Ar, 下面的阐述将以 Ar 作为例子)的压力, 或者通过在接近靶标的前面的位置上处理底物, 从而可增加记录层的密度。这种高能 Ar 可以是要被辐射到靶标上用于溅射的 Ar 离子的一部分, 这部分被反射而到达基底侧, 也可以是通常在等离子区中用外壳电压在整个基底表面上加速、到达该基底的 Ar 离子。

高能惰性气体的这种辐射作用被称为原子喷丸作用(atomic peening effect), 并且在以通常使用的 Ar 气体进行的溅射中, Ar 通过该原子喷丸作用被掺到溅射膜中。该原子喷丸作用可由膜中 Ar 的量来评估。即, 较少量的 Ar 表明高能 Ar 辐射的作用较小, 并因此而可能形成较不致密的膜。

另一方面, 当 Ar 的量小时, 高能 Ar 的辐射往往变得强烈, 膜的密度也变高, 但是, 在反复性重写时, 掺入膜中的 Ar 有可能沉积下来, 变为无效, 从而使得反复性耐久性有可能变差。因此, 在适当的压力下进行充电, 该压力通常为 10^{-2} – 10^{-1} Pa。

下面将阐述作为本发明优选实施例的光学记录媒体的结构中的其它组件。

可用树脂如聚碳酸酯、丙烯酸基或聚烯烃、玻璃或金属如铝作为用于本发明的基底。通常在基底上形成深度约为 20–80 纳米的导向槽, 较佳是由树脂形成的基底, 在其上可采用模塑法形成导向槽。此外, 在用于记录/擦除/检索的聚焦光束从基底侧入射, 即所谓的从基底侧入射的情况下〔图 1(a)〕, 基底较佳是透明的。

为了防止记录层由于相变的缘故而发生蒸发/变形, 并为了控制此时的热扩散, 通常在记录层的一侧或两侧形成一保护层, 较佳是在两侧都形成保护层。保护层的材料根据折射率、导热性、化学稳定性、机械强度、粘附性能等等而定。通常, 可使用绝缘体材料, 如金属的氧化物、硫化物、碳化物或氮化物, 或者具有高透明度和高熔点的半导体材料, 或者 Ca、Mg、Li 的氟化物, 等等。

在这种情况下, 这些氧化物、硫化物、碳化物、氮化物和氟化物并不总是要需要化学计量的组成。有利的是控制其组成, 以调节折射率等, 或者使用这些材料的混合物。选自绝缘体材料的混合物时, 较佳考虑到其反复性记录的性能。更具体而言, 可以提及的有热抗性化合物, 如氧化物、氮化物、碳化物或氟化物与

ZnS 或硫族元素化合物如稀土金属硫化物的混合物。例如, 含有 ZnS 作为其主要成分的热抗性化合物的混合物, 和含有稀土元素的氧代硫化物(具体是 Y_2O_2S)作为其主要成分的热抗性化合物的混合物, 可作为优选的保护层组合物的例子。

- 至于用于形成保护层材料, 通常可以提及的是绝缘体材料。绝缘体材料可以是例如以下元素的氧化物: 如 Sc、Y、Ce、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Zn、Al、Cr、In、Si、Ge、Sn、Sb 或 Te; 以下元素的氮化物: 如 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Sb 或 Pb; 以下元素的碳化物: 如 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Zn、B、Al、Ga、In 或 Si, 或者它们的混合物。此外, 作为绝缘体材料, 可以提及的有以下元素的硫化物、
10 硒化物或碲化物: 如 Zn、Y、Cd、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb 或 Bi; 以下元素的氟化物: 如 Mg 或 Ca, 或者它们的混合物。

作为, 涉及的绝缘体材料的具体例子还有例如 $ZnS-SiO_2$ 、 SiN 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CrN 、 TaS_2 或 Y_2O_2S 。在这些材料中, 从高的膜形成速率、小的膜应力、由于温度变化而产生小的体积变化以及优异的耐候性的角度看, $ZnS-SiO_2$ 被广泛使用。

- 15 考虑到反复性记录性能, 从机械强度的角度看, 保护层的膜密度较佳至少为体积密度的 80%。当使用绝缘体材料的混合物时, 以上式(2)的理论密度为体积密度。

- 保护层的厚度通常为 1-500 纳米。当厚度至少为 1 纳米时, 可足以获得防止基底或记录层变形的效果, 其作为保护层的作用也可充分地发挥。此外, 当厚度
20 最多为 500 纳米时, 其不仅可充分发挥作为保护层的作用, 而且例如保护层自身的内部应力或其与基底的弹性能差异往往会变得明显, 从而阻止了裂痕的发生。

- 尤其是当保护层(下文有时称为下层保护层)在光束进入基底和记录层之间形成时, 此下层保护层需要抑制由热引起的基底的变形, 因此, 其厚度至少为 1 纳米, 较佳至少为 5 纳米, 特别优选至少为 10 纳米, 从而可抑制反复性重写过程中
25 基底的微观变形的积聚, 从而使得由检索用的光线的散射引起的噪音的增加变得不明显。

- 另一方面, 考虑到膜形成需要的时间, 下层保护层的厚度较佳最多为 200 纳米, 更佳最多为 150 纳米, 更佳最多为 100 纳米。当厚度在此范围内时, 从记录层平面上观察基底的槽形状将没有变化。即, 这种现象很少会发生: 槽的深度或
30 宽度小于基底表面上曾经出现的形状。

另一方面, 当保护层(下文有时称为上层保护层)形成于与光束进入侧相对的

记录层的侧面上时,该上层保护层的厚度通常至少为1纳米,较佳至少为5纳米,特别优选至少为10纳米,以便抑制记录层的变形。此外,为了防止由于反复性重写而引起的微观塑性变形在上层保护层中的积聚,并为了抑制由于重新获得用的光的散射而引起的噪音增加,其厚度较佳最多为200纳米,更佳最多为150纳米,5 更佳最多为100纳米,特别优选最多为50纳米。

考虑到除了机械强度和可靠性的限制外由多层结构引起的干扰作用,选择记录层和保护层各自的厚度,以提供良好的激光吸附效率,并提高记录信号的振幅,即增加记录态和非记录态之间的对比。

可在光学记录媒体上进一步形成反射层。反射层所形成的位置通常依赖于检索用的光线的入射方向,该反射层在记录层相反于入射侧的一侧上形成。即,当10 检索用的光线从基底侧入射时,反射层通常形成于记录层相反于该基底的一侧上,当检索用的光线从记录层侧入射时,反射层通常形成于记录层和基底之间〔图1(a)、1(b)〕。

用于反射层的材料较佳是具有高反射性的物质,尤其优选的是如 Au、Ag 或15 Al 这样的金属,使用这些物质,可获得热分散效果。热分散性能由膜的厚度和导热性决定,并且由于在这些金属例子中,导热性基本上与比容电阻成正比,因此可由薄片电阻率来表示该热分散性能。薄片电阻率通常至少为 $0.05\Omega/\square$,较佳至少为 $0.1\Omega/\square$,通常最多为 $0.6\Omega/\square$,较佳最多为 $0.5\Omega/\square$ 。

这将确保获得特别高的热耗散性能。在用于光学记录媒体的记录层中,在形成20 非晶态标记物时非晶态形成和重结晶之间的竞争显著的情况下,需要将重结晶抑制到某种程度。可将少量的 Ta、Ti、Cr、Mo、Mg、V、Nb、Zr、Si 等加到上述金属中,以控制该反射层自身的导热性,或提高抗腐蚀性。加入量通常至少为0.01原子%,最多为20原子%。含有其含量最多占15原子%的Ta和/或Ti的铝合金,特别是 $Al_\alpha Ta_{1-\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.15$) 合金,其抗腐蚀性优异,从提高光学记录媒体的25 可靠性的角度看,是特别优选的反射层材料。

此外,含有Ag和至少一种选自Mg、Ti、Au、Cu、Pd、Pt、Zn、Cr、Si、Ge和稀土元素的元素、以至少为0.01原子%最多为10原子%的量掺入Ag中的Ag合金也具有高的反射性和导热性以及优异的耐热性,因而也是优选的。

尤其是当上层保护层的厚度至少为5纳米、最多为50纳米时,要加入的元30 素的量较佳最多为2原子%,以使该反射层具有高的导热性。

特别优选的反射层的材料是含有Ag作为主要成分的材料。使用以Ag为主

要成分的原因如下。即，当在经过了长期储存的记录标记物上进行重写时，在一些情况下会发生这样的现象：相变记录层的重结晶速率仅在储存后的第一次重写时是高的。虽然还不太清楚产生这种现象的原因，但是，通过增加储存后记录层的重结晶速率，在此储存后进行的第一次重写形成的非晶态标记物的尺寸小于标记物所需的尺寸。因此，当发生这种现象时，通过使用具有非常高的释放特性的 Ag 作为反射层来增加该记录层的冷却速率，可抑制储存后第一次进行重写时记录层的重结晶，从而可维持所需的非晶态标记物的尺寸。

反射层的厚度结晶较佳为 10 纳米，这样入射光将被完全反射，而不会有透射光。此外，如果反射层太厚，将不获得进一步的热耗散效果，而其产率将变差，并且有可能形成裂痕，因此，其厚度通常最多为 500 纳米。

光学记录媒体的优选层结构是，沿着检索用的光线的入射方向，依次形成第一保护层、记录层、第二保护层和反射层。即，当检索用的光线从基底侧入射时，较佳的层结构是基底、下层保护层、记录层、上层保护层和反射层；当检索用的光线从记录层侧入射时，较佳的层结构是基底、反射层、下层保护层、记录层和上层保护层。

勿需多说，各层可由两层组成，在这两层之间可形成夹层。例如，当检索用的光线从基底侧入射时，在基底和保护层之间，或者当检索用的光线从与基底侧相反的侧面入射时，在保护层上可以形成极薄的半透明金属层、半导体或具有吸收性能的绝缘体材料等等，以控制入射到记录层上光能量的数量。

通常采用如溅射法形成各记录层、保护层和反射层。

较佳是根据需要将用于记录层的靶标、用于保护层的靶标或用于反射层材料的靶标放置在位于相同真空室中的流线设备中，从而进行膜的形成，因为这样做可防止邻近层之间的氧化和污染。此外，这种方法在产率方面是有利的。

较佳在光学记录媒体的最外侧形成含有紫外线固化树脂或热固化树脂的保护性涂层，以防止与空气的直接接触，或者防止由于与外来物质接触而导致的刮痕。保护性涂层的厚度通常为 1 微米到几百微米。此外，还可形成高硬度的绝缘体材料保护层，或者在其上还可形成树脂层。

(B) 光学记录媒体初始晶体化的方法

通常采用真空中进行物理沉积的方法形成记录层，如溅射法；该记录层通常在膜形成后立即呈非晶态〔处于一种沉积状态(as-deposited state)〕。因此，这将被结晶成本发明中的非记录/擦除态。这种操作被称为初始化。对于初始晶体化操

作,可以提及的有例如在至少为结晶温度(通常为 150-300℃)到最多为熔点的温度范围内固相的炉退火、由光能如激光或闪光光线的辐射而进行的退火、或者熔化初始化(melt initialization)。在本发明中,较佳的是使用上述初始晶体化操作中的熔化初始化方法,因为本发明使用的是形成少量晶核的相变记录材料。

- 5 在熔化初始化中,如果重结晶速率太低,则可能形成另一结晶相,因为有足够的来实现热均衡。因此,较佳的是将冷却速率增加到一定的程度。此外,当长时间保持为熔化状态时,记录层可能会流动,薄的膜如保护层可能会由于应力而剥落,或者例如树脂基底可能会变形,从而使该媒体损坏。

例如,记录层保持在至少为熔点的温度下的时间通常最多为 10 μ s,较佳最多
10 为 1 μ s。

此外,对于熔化初始化,较佳是使用激光,特别优选是使用短轴基本上与扫描方向平行的椭圆形激光来进行初始晶体化〔下文,这种初始化方法有时被称为“体消除法”(bulk erasing)〕。在这个例子中,长轴的长度通常为 10-1000 微米,短轴的长度通常为 0.1-5 微米。

- 15 光束的短轴和长轴的长度被定义为当测量光束的光能强度分布时的全宽半长值。光束的形状较佳是短轴的长度最多为 5 微米,更佳最多为 2 微米,这样容易实现在短轴方向上的局部加热和快速冷却。

至于激光源,可以使用各种各样的激光源,如半导体激光或气体激光。激光功率通常约为 100mW 到 10W。也可以使用另外的光源;只要可以获得具有相同
20 水平的功率密度和光束形状。具体而言,可以提及的有例如 Xe 灯光线。

在采用体消除法进行初始化时,当使用例如盘片记录媒体,可以以下方式进行整个表面的初始化:椭圆形光束的短轴方向基本上与该盘片的切线方向吻合,并且当旋转该盘片时,在短轴方向上进行扫描,同时,每一周期(一次旋转)光束都移动到长轴(半径)方向上。由此可获得相对于聚焦光束以特殊的方向排列的多
25 晶结构,该聚焦光束用于记录/检索以沿着轨道在外围方向中扫描。

较佳的是,每次旋转在半径方向上的移动距离短于用于重叠的光束长轴,并且相同的半径用激光光束辐射几次。这样,将可获得可靠的初始化,同时还可避免在光束半径方向上由能量分布衍生的初始化状态的非均匀性(通常为 10-20%)。另一方面,如果移动的量太小,将有可能形成上述不利的结晶相。因此,在半径
30 方向上的移动量通常至少为光束长轴的一半。

至少不论在本发明中使用的光学记录媒体是否能采用熔化初始化获得,它还

是可由初始化后非记录态的反射率 R_1 和采用实际的用于记录的直径约为 1 微米的聚焦光束在非晶态标记物上进行重写后由重结晶所致的擦除态的反射率 R_2 是否基本上相同来判断。 R_2 是经过 10 次重写后在擦除部分的反射率。

因此, 本发明的光学记录媒体较佳满足下述关系式(3), 其中 R_1 是初始化后非记录部分的反射率, R_2 是经过 10 次重写后擦除部分的反射率:

$$\Delta R = 2|R_1 - R_2| / (R_1 + R_2) \times 100(\%) \leq 10 \quad (3)$$

使用经过 10 次重写后擦除部分的反射率 R_2 作为判断指数的原因是, 当进行了 10 次重写后, 可以将可能仅有 1 次记录而维持为非记录态的结晶态的反射率的影响消除, 并且通过记录/擦除可将光学记录媒体的整个表面至少一次维持为重结晶态。另一方面, 如果重写次数远远大于 10 次, 除了晶体结构的变化以外的其它因素, 如由重复性重写引起的微观变形, 或者另外的元素从保护层中扩散, 也可能引起反射率的变化, 这样, 判断是否可以获得所需的结晶态将变得困难。

在上述关系式(3)中, ΔR 最多为 10%, 较佳最多为 5%。当它最多为 5% 时, 将可获得产生较低的信号噪音的光学记录媒体。

例如, 在 R_1 为 17% 的光学记录媒体中, R_2 应大约在 16-18% 的范围内。用于初始化的能量束的扫描速率通常约为 3-20 米/秒。

还可通过辐射成直流电模式的写能量来熔化记录层, 然后再将其重固化, 从而可获得上述擦除态。这种方法并不需要像实际采用的产生记录脉冲的方法那样调节用于记录的聚焦激光。

为了获得用于本发明的相变记录材料的所需的初始晶体化态, 用于初始化的能量束的扫描速率相对于记录层平面的设置尤为重要。从根本上说, 重要的是经过初始晶体化后的结晶态类似于重写后处于擦除态的结晶态。因此, 较佳的是, 当实际上使用聚焦光束进行重写时, 用于初始化的能量束的扫描速率接近于相对于记录层平面的聚焦光束的相对扫描线速度。具体而言, 使用用于初始化的能量束进行的扫描, 其线速度约为可在光学记录媒体上通过重写而进行记录的情况下的最大线速度的 20-80%。

用于重写的最大线速度是, 当例如擦除功率 P_e 是以直流电模式以最大线速度被辐射时, 擦除比至少为 20dB。

擦除比的定义是, 以基本上相同的频率记录的非晶态标记物的信号的载波电平与由直流电辐射 P_e 进行擦除后的载波电平之间的差异。如下进行擦除比的测量。首先, 在获得足够的信号特性的记录条件下(即, 反射率和信号振幅、抖动性

等满足预定值的特性), 在要记录的调节信号中选择具有高频的条件, 然后在该单一频率下进行 10 次重写, 以形成非晶态标记物, 然后测量载波电平(记录时的 C.L.). 然后, 当改变擦除功率 P_e 时, 在该非晶态标记物上进行一次直流电辐射, 测量此时的载波电平(擦除后的 C.L.), 计算记录时的 C.L.与擦除后的 C.L.的差值, 即擦除比. 当直流电辐射的功率 P_e 变化时, 擦除比往往会增加、减少然后再增加. 在此, 将当功率 P_e 开始增加时观察到的擦除比的第一峰值作为样品的擦除功率.

如果用于初始化的能量束的扫描速率低于上述最大线速度的大约 20%, 则可能会发生相分离, 从而可能获得不单一相, 或者即使获得单一相, 晶体往往也会延伸, 尤其是在用于初始化的光束的扫描方向上, 并且晶体会长成巨大的尺寸, 或者晶体往往会在不利的方向上排列. 较佳的是, 用于初始化的能量束的扫描是以最大线速度的至少 30% 的速度进行的, 这样重写将是可能的.

另一方面, 如果用于初始化的能量束的扫描以等于最大线速度的速率进行(在此情况下, 可通过重写而进行记录), 或者是以高于该最大线速度的大约 80% 的速率进行, 则之前通过用于初始化的扫描而熔化的区域将再次形成非晶态, 这将是不利的. 这是因为, 当扫描线速度高时, 这种熔化部分的冷却速率也变高, 而重固化所需的时间变短. 由环绕在熔化区域的外围的晶体区域中的晶体生长而引起的重结晶将在直径约为 1 微米的用于记录的聚焦光束的作用下在短时间内完成. 但是, 当使用用于初始化的椭圆形光束进行扫描时, 在长轴方向上的熔化区域的面积将变大. 因此, 与实际重写相比, 需要减少扫描线速度, 以便重固化时的重结晶是在整个的熔化区域中进行. 从这个角度看, 用于初始化的能量束的扫描线速度较佳最多为用于重写的最大线速度的 70%, 更佳最多为 60%.

用于本发明的光学记录媒体具有这样的特征, 即当使用激光辐射对其进行初始晶体化时, 相对于激光媒体的移动速率的增加. 这将使在短时间内进行初始晶体化成为可能, 这也使提高产率和降低成本成为可能.

25 (C) 光学记录媒体的记录/重写获取的方法

将用于本发明的光学记录媒体的记录和检索用的光线通常是诸如半导体激光或气体激光之类的激光, 其波长通常为 300-800 纳米, 较佳约为 350-800 纳米. 特别是, 为了获得至少为 1Gbit/平方英寸的高表面记录密度, 聚焦光束的直径需要很小, 较佳是使用波长为 350-680 纳米的蓝色到红色激光和数值孔径 NA 至少为 0.5 的目镜获得聚焦光束.

在本发明中, 如上所述, 将非晶态用作记录标记物. 此外, 在本发明中, 可

采用标记物长度调节方法来有效地记录信息。使用其长度最多为 4 微米、尤其是最多为 1 微米的最短的标记物长度作为标记物长度记录是特别显著的。

当形成记录标记物时，可采用常规的两功率水平调节方法进行记录。但是，在本发明中，特别优选的是使用采用至少有三个值的多功率水平调节方法的记录方法，其中，当如下所示形成记录标记物时，将出现一段断开脉冲(off-pulse)时期。

图 2 是阐述在光学记录媒体上进行记录的方法中记录光线的功率模式的示意图。在形成非晶态标记物时，该标记物的标记物长度被调节为长度 nT (T 是参考时钟周期， n 是由标记物长度调节记录产生的标记物可能具有的标记物长度，它是个整数)，将 $(n-j)T$ (j 是至少为 0 最多为 2 的实数) 分成 m 次记录脉冲， $m = n-k$ (k 是至少为 0 的整数)，各脉冲的记录脉冲宽度是 $\alpha_i T$ ($1 \leq i \leq m$)，各记录脉冲伴随着中断脉冲部分，此部分时间为 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m$)。在表明了分离的记录脉冲的图 2 中，从可视性的角度看，将参考时钟周期 T 的指示省略。即，在图 2 中，应描述为 $\alpha_i T$ 的部分被简单地描述为 α_i 。在此，较佳的是 $\alpha_i \leq \beta_i$ 或 $\alpha_i \leq \beta_{i-1}$ ($2 \leq i \leq m$ 或 $m-1$)。 $\sum \alpha_i + \sum \beta_i$ 通常为 n ，但是， $\sum \alpha_i + \sum \beta_i$ 可能等于 $n-j$ (j 是满足 $-2 \leq j \leq 2$ 的常量)，以获得准确的 nT 标记物。

在记录时，在标记物之间辐射具有可使非晶态重结晶的擦除功率 P_e 的记录光线。此外，具有足以使记录层熔化的写入功率 P_w 的记录光线辐射长为 $\alpha_i T$ 的时间 ($i = 1-m$)，使具有小于 P_e 的偏压功率(bias power) P_b 的记录光线辐射一段 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m-1$) 的时间，较佳的是 $P_b \leq (1/2)P_e$ 。

要被辐射长 $\beta_m T$ 的时间的记录光线的能量 P_b 通常小于 P_e ，较佳是和 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m-1$) 相同，都小于等于 $1/2 P_e$ ，但是， P_b 也有可能小于等于 P_e 。

通过采用上述记录方法，可增加记录时的功率余量或线速度余量。当偏向功率 P_b 足够低，达到 $P_b \leq 1/2 P_e$ 时，这种效果特别明显。

上述记录方法是一种特别适用于使用本发明的相变记录材料作为其记录层的光学记录媒体的方法。当 Ge 含量下降，以确保在短时间进行擦除时，形成非晶态标记物所需的关键冷却速率将非常地高，要形成良好的非晶态标记物往往会变得困难。

即，这是因为 Ge 含量的下降加速了在非晶态标记物外周周围的结晶的部分的重结晶，与此同时，也增加了熔化和重新固化时的晶体生长速率。如果非晶态标记物外周周围的重结晶速率增加到一定的程度，则熔化区域外周周围的重结晶往往会在为非晶态标记物的记录而形成的熔化区域进行重新固化时进行，并且该

熔化区域往往会在不形成非晶态的情况下重结晶，除非其冷却速率非常高。

此外，时钟周期被缩短，中断脉冲部分也变短，从而冷却效果往往被削弱。因此，将由中断脉冲引起的冷却部分设置为至少 1 纳秒是有利的，更佳的是至少 3 纳秒，将其作为在 nT 标记物记录时用于分开记录脉冲的实时。

5 (D) 本发明的信息记录媒体用于光学记录媒体以外的用途

在本发明的信息记录媒体上，至少由经过光辐射而产生的可逆相变引起的记录是可能的，因此，可如上述将其用于光学记录媒体。但是，可将用于本发明的可重写的信息记录媒体用于由相变引起的记录，该相变是由例如在微观区域上施加电流而形成的。下文将解释这一点。

10 图 3 是阐述非晶态标记物记录时的温度历史(曲线 a)和通过重结晶进行擦除时的温度历史(曲线 b)的概念图。在记录时，通过使用高压的短脉冲电流或者高功率水平光束加热，在短时间内将记录层的温度增加到至少熔点 T_m 的温度，在电流脉冲或用光束辐射的应用结束后，将记录层快速冷却，并通过热耗散到外周而形成非晶态。当温度从熔点 T_m 下降到结晶温度 T_g ，在时间 τ_0 的冷却速率高于形成非晶态的临界冷却速率时，记录层变为非晶态的。另一方面，在擦除时，通过
15 施加相对低的电压或以低功率水平的光能辐射，将记录层加热到至少为结晶温度 T_g 最高为熔点 T_m 的温度，并至少保持某一段时间，从而在基本上为固态的状态下进行非晶态标记物的重结晶。即，如果保持时间 τ_1 足够，结晶化将完全。

当对记录层施加曲线 a 所述的温度历史时，该记录层变成非晶态的，当给该
20 记录层施加曲线 b 所述的温度历史时，该记录层结晶，而不论用于记录或擦除的能量施加前该记录层处于何种状态。

用于本发明的可重写的信息记录媒体不仅可用作光学记录媒体、而且还用于由向微观区域施加电流而产生的相变进行记录的原因如下。即，是图 3 所述的温度历史引起了可逆的相变，引起这种温度历史的能量源可以是聚焦光束或由电
25 流进行的加热(通过导电进行的焦耳加热)。

由于本发明使用的相变记录材料的结晶态和非晶态之间的相变而引起的电阻率的变化，与在 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 假二元合金中观察到的至少两位数的电阻率的变化是相当可比的，其中该合金目前被开发为非依电性存储器，尤其是 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 化学计量组成合金 [J. Appl. Phys., 第 87 卷(2000), 第 4130-4133 页]。实际上，
30 在使用具有上式(1)的组成作为其主要成分的 SbSnGeTeM1 组合物的相变记录材料的可重写信息记录媒体中，分别测量处于沉积非晶态的电阻率和退火结晶后的电

阻率, 于是可证实至少有三位数的变化(参见实施例)。虽然据认为由电流脉冲进行的非晶体化和晶体化而获得的非晶态和结晶态与在上述退火产生的沉积的非晶态和结晶态之间分别有些不同, 但是即使在由用于本发明的相变记录材料的电流脉冲产生的相变的情况中, 也仍有望足以获得达两位数水平的电阻率的明显变化。

5 图 4 是阐述这种非依电性储存器(这种非依电性储存器也公开在相变光学记录储存讨论会上所收集的论文中, 2001, 第 61-66 页)的一个单元的结构截面图。在图 4 中, 在上层电极 1 和下层电极 2 之间施加电压, 并将电流施加于含有相变记录材料的相变记录层 3(下文有时简称为相变记录层 3)和加热器部分 4 上。相变记录材料 3 被绝缘材料 10 覆盖, 如 SiO_2 。此外, 相变记录层 3 被结晶成初始态。
10 通过加热图 4 的整个系统到记录层的结晶温度(通常约为 $100\text{-}300^\circ\text{C}$)而进行这种情况下的初始晶体化。对于集成电路的形成, 通常情况下都要使温度升高到这种程度。

此外, 在部分 4(加热器部分, 这部分在图 4 中特别薄), 由焦耳加热而产生的热有可能通过在上层电极 1 和下层电极 2 之间的传导而形成。因此, 它起到局
15 部加热器的作用。接近该部分 4 的可逆转变的部分 5 被局部加热, 并通过如图 3 的曲线 a 所述的温度历史而变为非晶态的, 以及通过图 3 的曲线 b 所述的温度历史而重结晶。

以以下的方式进行读出(read-out): 施加一低电流, 该电流低到加热器部分 4 中产生的热可忽略不计的程度, 然后读出该上层电极和下层电极之间产生的电势
20 差。结晶态和非晶态之间的电容也存在差异, 因而也可检测电容之间的差异。

实际上, 已提出了采用半导体集成电路形成技术产生的更集成的储存器(美国专利第 6314014 号)。它的基本结构如图 4 所述。通过将用于本发明的相变记录材料掺入相变记录层 3 中, 可实现相同的功能。

至于引起图 3 所述的温度变化的能量源, 可以提及的还有电子束。作为使用
25 电子束的记录设备的例子, 可以提及的是一种通过在相变记录材料上局部辐射由场发射器发射的电子束而产生相变的方法, 如美国专利第 5557596 中所述。

下面将解释将本发明的相变记录材料用于光学记录媒体的实施例(在实施例中有时将该光学记录媒体简称为盘片)和将本发明的相变记录材料用于其上通过电
30 阻变化而进行记录的可重写信息记录媒体的例子。下述实施例仅仅是本发明的一种实施方式, 本发明并不应限制于光学记录媒体以及在由电阻的变化而进行记录

的可重写的信息记录媒体中的应用,除非它们超出了本发明的要旨。

在光学记录媒体的例子中,形成了非晶态记录标记物的部分的反射率与经初始晶体化(处于非记录态)和擦除后的结晶态的反射率相比而言相对较低。此外,在光学记录媒体的记录层中,通过使用透视电子显微镜观察记录层,可确定呈非晶态的记录标记物部分和呈多晶态的擦除/非记录态。此外,结晶态基本上为单相,晶体粒径大约最多为几个微米。

对于用于光学记录媒体的记录层的相变记录材料的组合物的测量,可采用酸溶解 ICP-AES(可诱导地耦合的等离子体-原子发射光谱测定法)。通过使用 JOBIN YVON 制造的 JY 38 S 作为分析器,将记录层溶解在稀释的 HNO_3 (稀释的硝酸)中,然后采用矩阵匹配校准法进行定量分析。

使用 Pulstec Industrial Co., Ltd.制造的 DDU1000,通过使用少于 1mW 的检索功率,向槽施加聚焦伺服和跟踪伺服系统测量盘片性能。

实施例 1 和 2 以及比较例 1-4

在直径为 220 毫米、厚度为 1.2 毫米、具有槽宽大约 0.5 微米、槽深大约 40 纳米、槽间距为 1.6 微米的导向槽的圆盘状聚碳酸酯基底上,采用溅射法形成 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层(80 纳米)、Ge-Sb-Sn 记录层(15 纳米)、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层(30 纳米)和 $\text{Al}_{99.5}\text{Ta}_{0.5}$ 合金反射层(200 纳米),从而制得相变光学盘片。

当记录层组合物由 $(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ge}_y$ 表示时, x 和 y 的值如表 1 所示。

表 1

组合物(Sb _{1-x} Sn _x) _{1-y} Ge _y		y	初始晶体化	记录性能	备注
	x				
实施例 1	0.25	0.18	好	好	
实施例 2	0.32	0.18	好	好	
比较例 1	0	0.11	差	差	得不到均一的初始晶体化
	0	0.16			
	0	0.21			
比较例 2	0.25	0.09	好	差	无法形成非晶态标记物
比较例 3	0.25	0.35	差	差	缓慢的结晶速率
比较例 4	0.59	0.16	好	差	很难都满足非晶态标记物形成和标记物结晶化
	0.59	0.19	好	差	
	0.59	0.21	好	差	
	0.59	0.23	好	差	

组合物(Sb _{1-x} Sn _x) _{1-y} In _y		y	初始晶体化	记录性能	备注
	X				
比较例 5	0.26	0.18	好	差	无法形成非晶态标记物
	0.31	0.28	好	差	
	0.31	0.34	好	差	

如下使各盘片进行初始晶体化。即，将波长为 810 纳米、功率为 1600mW、
5 具有宽约为 1 微米、长约为 150 微米的形状的激光辐射在以 12 米/秒旋转的盘片上，这样长轴与上述导向槽垂直，激光以 60 微米/转的供给在半径方向上连续移动，从而进行晶体化。

然后，使用具有波长为 780 纳米的激光器和 NA0.5 的传感器的盘片评估装置
(DDU1000)，以 28.8 米/秒的线速度进行 EFM 随机信号记录，具体如下。通过依
10 次辐射下述一系列激光脉冲，从而形成包含于 EFM 信号中的长度为 3T 到 11T 的标记物(T 是参考时钟周期，为 9.6 纳秒)。

3T: 功率为 Pw、长度为 2T 的脉冲，功率为 Pb、长度为 0.6T 的脉冲。

4T: 功率为 Pw、长度为 1T 的脉冲，功率为 Pb、长度为 0.95T 的脉冲，功
率为 Pw、长度为 1.05T 的脉冲，功率为 Pb、长度为 0.3T 的脉冲。

5T: 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1.35T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1.45T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $0.3T$ 的脉冲。

6T: 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $0.9T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $0.3T$ 的脉冲。

7T: 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1.35T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1.4T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $0.3T$ 的脉冲。

8T: 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $0.9T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $0.3T$ 的脉冲。

9T: 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1.35T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1.4T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $0.3T$ 的脉冲。

10T: 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $0.9T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $0.3T$ 的脉冲。

11T: 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1.35T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $1T$ 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 $1.4T$ 的脉冲, 功率为 P_b 、长度为 $0.3T$ 的脉冲。

当 $3T$ - $11T$ 的上述各激光脉冲由图 2 所示的符号集表示时, α_i 和 β_i 如下表 2 所示。在 $\alpha_i T$ 部分, 辐射写入功率 P_w , 在 $\beta_i T$ 部分, 辐射偏向功率 P_b , 其值等于 $0.8mW$ 。

表 2

	α_i, β_i									
	α_1	β_1	α_2	β_2	α_3	β_3	α_4	β_4	α_5	β_5
3T	2.0	0.6								
4T	1.0	0.95	1.05	0.3						
5T	1.0	1.35	1.45	0.3						
6T	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.3				
7T	1.0	1.35	1.0	1.0	1.4	0.3				
8T	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.3		
9T	1.0	1.35	1.0	1.0	1.0	1.0	1.4	0.3		
10T	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.3
11T	1.0	1.35	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.4	0.3

在用于形成标记物的脉冲之间辐射擦除功率 P_e 。此外，将用于形成 3T 标记物的脉冲的辐射位置转移到由 0.35T 产生的 EFM 随机信号中 3T 标记物的原始位置之前(在 EFM 信号中，辐射在该原始 3T 标记物之前进行)，并将用于形成 4T 标记物的脉冲的辐射位置转移到由 0.1T 产生的 EFM 随机信号中 4T 标记物的原始时间之前。由此可使要形成的标记物接近于原始的随机信号。此外，在记录过程中，除非另有说明，否则将 P_e/P_w 比值固定为 0.31。

以 1.2 米/秒的线速度检索记录部分，以评估记录信号的性能。

10 对实施例 1 和 2 的盘片的评估结果分别显示在图 5 和 6 中。所评估的项目是在 P_w 于 22-28mW 的范围内变化时通过重写 10 次而将 EFM 随机信号记录下来时的检索的信号 3T 标记物抖动性和 3T 空间抖动性〔结果显示在图 5(a)和图 6(a)中〕、结晶部分的反射率〔结果显示在图 5(b)和 6(b)中〕、定义为“(结晶部分的信号水平反射率)-(11T 标记物部分的信号水平反射率)”的信号振幅〔结果显示在图 5(c)和 6(c)中〕，以及在通过固定写入功率进行反复性直接重写时的 3T 标记物抖动性和 3T 空间抖动性〔结果显示在图 5(d)和 6(d)中〕。反复性直接重写时的写入功率，在实施例 1 中为 25mW，在实施例 2 中为 24mW。

从图 5(d)和 6(d)的结果可以发现，对于实施例 1 和 2 的各个盘片，存在这样的一种记录条件，在此条件下，通过进行 1000 次或更少次数的重写，抖动性值将
20 足够小于 40 纳秒。因此，从这个角度可以看出，实施例 1 和 2 的各盘片足够使用

作可重写的信息记录媒体。在实施例 1 和 2 各盘片的记录层组合物的邻近处, 当该记录层组合物为 $(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ge}_y$ 时, 在 x 较小时其反复性重写性能往往会变得优异, 如通过比较图 6(d)和图 5(d)所显示的。此外, 通过比较图 5(c)和 6(c)也可以看出, 当 x 较高时, 信号振幅往往会变得优异。

5 此外, 当在实施例 1 和 2 的各个盘片中使用 Sb-Sn-Ge-M1 作为相变记录材料、并加入约 1-10 原子%的 Bi、Ta、W、Nb、N、O、C、Se、Al、Si、Zn 或 V 作为元素 M1 [$(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y-z}\text{Ge}_y\text{M1}_z$, 其中, $x = 0.25$, $y = 0.18$ 且 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 或者 $x = 0.32$, $y = 0.18$ 且 $0.01 \leq z \leq 0.1$] 时, 也可获得与实施例 1 和 2 的盘片相同的可重写记录性能。

10 此外, 当将各盘片放置在 105°C 下保持 3 小时, 然后对上述记录部分进行检索, 如此所得的记录信号或信号振幅的抖动性根本没有变差。

如表 1 所示, 对于比较例 1 中的各个盘片, 由初始晶体化操作产生的反射率的均匀增加并没有显示出来, 并且, 总存在这样的几个部分, 在它们上面, 在对应于该盘片的一个旋转的磁道反射率在局部是小的值。此外, 如表 1 所示, 即使
15 通过控制 Ge 的量从而改变结晶速率, 也不能在比较例 1 的各盘片上进行均匀的初始晶体化。

此外, 在比较例 1 的各个盘片中, 当采用光谱分析仪 (ADVANTEST CORPORATION 制造, TR4171) 以 500kHz、1.2 米/秒的线速度、30kHz 的分辨率带宽以及 30Hz 的视频带宽进行测量时, 这些盘片的噪音水平要比实施例 1 的盘片高出 13dB。
20

对于比较例 1 的各盘片, 还使用盘片评估装置, 通过辐射 6-12W 的 DC 激光、以 1.2-4.8 米/秒的线速度尝试进行初始晶体化, 但是, 并没有显示出反射率有均匀的增加, 并且初始结晶态化也不能顺利地进行。试图在上述这些无法进行均匀的初始晶体化的盘片上进行非晶态标记物的记录, 在第一次记录时抖动性至少为
25 40 纳秒。这意味着比较例 1 的各盘片不能将结晶态和非晶态分别用作非记录态和记录态。

从这些结果可以看出, 当相变记录材料不含 Sn 时, 将其用作利用结晶态为非记录态、非晶态为记录态的信息记录媒体往往会变得困难。

此外, 在比较例 3 的盘片中, 也没有显示出由于初始化操作而出现反射率的均匀增加。这被认为是由于 Ge 含量高 ($y = 0.35$) 而引起由非晶态相向结晶相转变的相变速率太慢所致。对于比较例 3 的盘片, 还使用盘片评估装置, 通过辐射 6-
30

12mW 的 DC 激光、以 1.2-4.8 米/秒的线速度(在此线速度范围内, 盘片非常接近为静止态)尝试进行初始晶体化。但是, 反射率并没有显示出均匀的增加, 并且初始晶体化也没有顺利地进行。从这些结果可以看出, 当相变记录材料中 Ge 的含量高于 0.3 时, 将此相变记录材料用作可重写的信息记录媒体往往会变得困难。

- 5 对于比较例 2 的盘片, 虽然在初始晶体化后可以获得均匀的反射率, 但是没有形成非晶态标记物。此外, 还试图通过改变线速度来形成非晶态标记物。非晶态标记物无论如何也不能在在最多为 38.4 米/秒的线速度下形成。这被认为是由于 Ge 含量低($y = 0.09$)而导致结晶速率太高所致, 因此, 熔化的部分发生了重结晶。从这些结果可以看出, 当相变记录材料的 Ge 含量低于 0.1 时, 基本上难以将其用作可重写的信息记录媒体。由于通常使用的装置的限制, 将得不到至少 38.4 米/秒的线速度, 因而要形成非晶态标记物基本上是不可能的。即使在极端特殊的条件下实现了非晶态化, 这种非晶态标记物容易在室温下很快就发生重结晶。因而这种材料不适用于储存媒体。
- 10

- 对于比较例 4 的各盘片, 虽然在初始晶体化后获得均匀的反射率, 但是, 当
- 15 在与实施例 1 和 2 相同的条件下进行记录/检索时, 却得不到最长达 40 纳秒的 3T 空间抖动性。此外, 如表 1 所示制备了由改变 Ge 含量从而改变其结晶速率的比较例 4 的盘片, 并测量这些盘片的记录性能。结果发现, 对于 x 固定为 0.59 的比较例 4 的各盘片, 即使改变 Ge 的含量, 它们难以都满足非晶态标记物的形成和非晶态标记物的结晶, 此外, 其信号振幅处在 0.05 的水平, 至少对于产生标记物
- 20 结晶所需的结晶速率的组合物来说, 这是个小的值。即, 如果 Sn 含量太高, 基本上难以将这种材料用作可重写的媒体。

比较例 5

- 除了将相变记录材料中的 Ge 替换为 In 以外, 比较例 5 的盘片与实施例 1 的
- 25 相同。在比较例 5 的各盘片中, 当记录层组合物为 $(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{In}_y$ 时, 不管初始晶体化能否发生, x 和 y 的值以及其记录性能都显示在表 1 中。

- 在用于比较例 5 的各盘片的相变记录材料中, Sn 的量在 0.01-0.5 的范围内, In 的量在 0.1-0.3 附近的范围之内(在本发明的 Ge 含量的范围之内)。对于各盘片, 虽然在初始晶体化后可以获得均匀的反射率, 但是无论如何都不能在最多为 38.4
- 30 米/秒的线速度下形成非晶态标记物。即使改变 In 的含量, 也形成不了非晶态标记物。

从这些结果可以看出, Ge 对于非晶态标记物的形成来说是重要的, 并且当 Ge 被 In 取代时, 基本上难以将由此形成的材料用作信息记录媒体。对于 In 的量进一步增加的 $(\text{Sb}_{0.73}\text{Sn}_{0.27})_{0.56}\text{In}_{0.44}$ 组合物, 在初始晶体化时, 记录材料将变成具有低反射率的据认为是另一种结晶态的状态。

- 5 因此, 使用 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 且 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 的 $(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ge}_y$ 的组合物, 可获得良好的光学记录媒体。

实施例 3

- 进行下述实施例, 以检测本发明的相变记录材料是否可作用于在其上通过
10 电阻变化而进行记录的信息记录媒体的记录材料。

即, 在直径为 120 纳米的聚碳酸酯基底上, 通过溅射形成膜厚度为 50 纳米的 $\text{Ge}_{0.18}\text{Sb}_{0.66}\text{Sn}_{0.16} [(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ge}_y]$, 其中 $x = 0.2$, $y = 0.18$ 非晶态膜。在测量此非晶态膜的电阻率后, 使该膜结晶, 然后再测量重结晶后的膜的电阻率。在与实施例的盘片的条件相同的条件下进行晶体化, 对于电阻率的测量, 使用 DIA
15 INSTRUMENTS 制造的电阻率仪表 Loresta MP (MCP-T350)。结晶前和结晶后的电阻率分别为 $1.03 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ 和 $0.80 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, 从中也可发现在非晶态和结晶态之间有几乎达三个数量级的电阻率的变化。

- 以上述相同方法, 在聚碳酸酯基底上, 通过溅射形成 $\text{Ge}_{0.17}\text{Sb}_{0.75}\text{Sn}_{0.08} [(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ge}_y]$, 其中 $x = 0.1$, $y = 0.17$ 非晶态膜, 然后测量该膜非晶态和结晶态的
20 电阻率。结果是, 非晶态的电阻率是 $5.96 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$, 结晶态的电阻率是 $0.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, 从中也可发现在非晶态和结晶态之间有几乎达三个数量级的电阻率的变化。

- 此外, 以上述相同的方法, 在聚碳酸酯基底上, 采用溅射法形成 $\text{Ge}_{0.16}\text{Sb}_{0.84} [(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ge}_y]$, 其中 $x = 0$, $y = 0.16$ 非晶态膜, 测量该膜非晶态和结晶态时
25 的电阻率。结果是, 非晶态的电阻率是 $1.51 \times 10^{-0} \Omega \text{cm}$, 结晶态的电阻率是 $0.7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, 从中也可发现在非晶态和结晶态之间有几乎达四个数量级的电阻率的变化。

- 从上述对三种相变记录材料形成的膜的电阻率的测量结果可以发现, 可通过改变该相变记录材料中 Sn 的含量来控制非晶态与结晶态之间的电阻率的变化。
30 即, 已发现当 Sn 的含量下降时, 非晶态和结晶态之间的电阻率的变化变得明显。

在将本发明的相变记录材料用于利用电阻率的变化而非依电性储存器的情况

中, 不含有 Sn 的组合物〔在 $(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y-w-z}\text{Ge}_y\text{Te}_w\text{Ml}_z$ 中 $x \geq 0$ 〕仅可用于使电阻率的变化变得显著。但是, 通常情况下, 从将掺入非依电性储存器的电路的设计的角度看, 需要将电阻率的变化控制在预定的范围内。因此, 通过使用含有 Sn 的相变记录材料, 可获得其电阻率变化被控制在预定范围内的高性能非依电性储存器。

此外, 通过将如 Te 之类的元素或者元素 M1 加到上述 GeSbSn 三元组合物中, 也可获得非晶态和结晶态之间的有利的电阻率变化。实际上, 在聚碳酸酯基底上, 通过溅射形成 $\text{Ge}_{0.08}\text{In}_{0.11}\text{Sb}_{0.65}\text{Sn}_{0.11}\text{Te}_{0.05}$ 〔 $(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y-w-z}\text{Ge}_y\text{Te}_w\text{In}_z$, 其中 $x = 0.14$, $y = 0.08$, $w = 0.05$, $z = 0.11$ 〕非晶态膜, 然后测量该膜非晶态和结晶态的电阻率。

10 结果是, 非晶态的电阻率是 $8.73 \times 10^1 \Omega\text{cm}$, 结晶态的电阻率是 $1.12 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, 从中也可发现在非晶态和结晶态之间有几乎达三个数量级的电阻率的变化。

从上述实验可以看出, 用于本发明的相变记录材料可用于在其上通过电阻变化而进行记录的可重写信息记录媒体, 因为由其非晶态和结晶态之间的相变产生的电阻率的差异可被控制在预定的范围内, 而这个差异是显著的。

15

实施例 4-11 和比较例 6

为了测量用于光学记录媒体的记录层的相变记录材料的组成, 使用酸溶解 ICP-AES(Inductively coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, 可诱导地耦合的等离子体-原子发射光谱测定法)和 X 射线荧光分析仪。至于酸溶解 ICP-AES,

20 它使用 JOBIN YVON 制造的 JY 38 S 作为分析仪。将记录层溶解在稀释的 HNO_3 中, 采用矩阵匹配校准法进行定量评估。至于 X 射线荧光分析仪, 它使用 Rigaku Denki Kogyo K.K.制造的 RIX3001。

使用 PULSTEC INDUSTRIAL Co., Ltd.制造的 DDU1000, 通过向具有 0.8mW 的检索功率的槽施加聚焦伺服和跟踪伺服, 从而测量盘片的性能。

25 在直径为 120 毫米、厚度为 1.2 毫米、具有槽宽大约为 0.5 微米、槽深大约为 40 纳米、槽间距为 1.6 微米的导向槽的圆盘形聚碳酸酯基底上, 采用溅射法形成 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层、Ge-Sb-Sn-M1 记录层、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层和 $\text{Al}_{99.5}\text{Ta}_{0.5}$ 合金反射层, 从而制得 8 种类型的相变光盘(比较例 6 和实施例 4-10)。类似地, 制造含有 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层、Ge-Sb-Sn-M1 记录层、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层、氮化锗层和 Ag 反

30 射层的相变光盘(实施例 11)。氮化锗层是用于防止 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层和 Ag 层之间的元素相互扩散的界面层。

对于各个盘片，当其记录层组合物以 $(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y-z}\text{Ge}_y\text{Ml}_z$ 表示时，其膜厚度和 x 、 y 和 z 的值列在表 3 中。从表 3 可以看出，构成盘片的层的厚度稍微有些不同。这使得结晶部分的反射率和信号振幅处于相同的水平。除了比较例 6 的盘片以外，其余所有的盘片的结晶部分的反射率都在 19-21% 的范围之内。

表 3

	元素	膜厚度						组合物			噪音 (dBm)	3T 空间抖动性/写入功率			备注
		ZnS-SiO ₂	记录层	ZnS-SiO ₂	AlTa	GeN	Ag	x	y	z		老化前记录	老化后	老化后记录	
实施例 4	—	80	18	30	200	—	—	0.2	0.18	0	-49.6	39.1ns/26mW	—	—	
实施例 5	In	80	18	30	200	—	—	0.13	0.16	0.04	-59.8	—	—	—	
实施例 6	Pd	80	16	30	200	—	—	0.19	0.15	0.01	-58.9	—	—	—	
实施例 7	Pt	80	18	30	200	—	—	0.2	0.17	0.01	-59.6	—	—	—	
实施例 8	Ag	80	16	30	200	—	—	0.2	0.14	0.02	-58	—	—	—	
实施例 9	—	80	15	30	200	—	—	0.24	0.18	0	—	25.6ns/26mW	24.5ns	48.8ns/29mW	
实施例 5	In	80	18	30	200	—	—	0.13	0.16	0.04	—	22.0ns/26mW	21.0ns	39.2ns/28mW	
实施例 10	In	80	18	30	200	—	—	0.08	0.15	0.08	—	27.5ns/26mW	26.3ns	40.7ns/29mW	
实施例 11	In	95	18	27	—	3	200	0.08	0.15	0.08	—	26.4ns/28mW	25.1ns	28.3ns/31mW	
比较例 6	In	80	18	30	200	—	—	0.08	0.04	0.36	—	—	—	—	反射率有小的变化

如下对这些盘片进行初始晶体化。即，将波长为 810 纳米、功率为 1600mW、具有宽约为 1 微米、长约为 150 微米的形状的激光辐射在以 12 米/秒旋转的盘片上，这样长轴与上述导向槽垂直，激光以 60 微米/转的供给在半径方向上连续移动，从而进行晶体化。因为这种初始化条件对各盘片并不一定是最佳的，所以在此之前，先使用具有波长为 780 纳米的激光器和 NA0.5 的传感器的盘片评估装置，以 4 米/秒的线速度辐射 10mW 的 DC 激光器光线。

由于由上述初始化产生的反射率的变化小的缘故，比较例 6 的盘片不能用作记录媒体。

对于实施例 4 和实施例 5-8 的各盘片，在下述条件下测量初始化部分的噪音。即，采用光谱分析仪(ADVANTEST CORPORATION 制造，TR4171)以 1.2 米/秒的线速度、30kHz 的分辨率带宽以及 30Hz 的视频带宽测量 500kHz 的噪音水平。结果显示在表 3 中。与实施例 4 的盘片的噪音相比实施例 5-8 的各盘片的噪音小。使用 GeSbSn 型材料，当 Sn 的含量(x 的值)低时，噪音往往会变得明显。因此，x = 0.2 的实施例 4 的盘片的噪音稍微强一些。但是，在 x 等于或小于实施例 4 的 x 的实施例 5-8 中，噪音明显要小，而且可看出通过加入 In、Pd、Pt 或 Ag 来减少噪音的效果是高的。

然后，如下文所述，通过使用具有波长为 780 纳米的激光器和 NA0.5 的传感器的盘片评估装置(DDU1000)，以 28.8 米/秒的线速度在实施例 4、5、9、10 和 11(In 加入或不加入系统，In added or not added system)的各盘片上记录 EFM 随机信号。通过依次辐射下述一系列激光脉冲，从而形成包含于 EFM 信号中的长度为 3T 到 11T 的标记物(T 是参考时钟周期，为 9.6 纳秒)。

3T: 功率为 P_w 、长度为 2T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 0.6T 的脉冲。

4T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 0.95T 的脉冲，功率为 P_w 、长度为 1.05T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

5T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.35T 的脉冲，功率为 P_w 、长度为 1.45T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

6T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲，功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 0.9T 的脉冲，功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

7T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.35T 的脉冲，功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲，功率为 P_w 、

长度为 1.4T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

8T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

9T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.35T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1.4T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

10 10T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

15 11T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.35T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1.4T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

20 在用于形成标记物的上述脉冲之间辐射擦除功率 P_e 。此外, 将用于形成 3T 标记物的脉冲的辐射位置转移到由 0.35T 产生的 EFM 随机信号中 3T 标记物的原始位置之前(在 EFM 信号中, 辐射在该原始 3T 标记物之前进行), 并将用于形成 4T 标记物的脉冲的辐射位置转移到由 0.1T 产生的 EFM 随机信号中 4T 标记物的原始时间之前。由此可使要形成的标记物接近原始 EFM 随机信号。此外, 在记录过程中, 将 P_e/P_w 比值固定为 0.31。

25 在各盘片上, 使用如下的写入功率通过重写 10 次而记录下上述 EFM 随机信号, 该写入功率为具有对应于长度 3T 的标记物之间长度的抖动性(下文也称为“3T 空间抖动性”)在通过改变写入功率 P_w 而重写 10 次从而进行记录后(下文有时也称为“老化前记录”)几乎变成最小的写入功率。然后测量 3T 空间抖动性。3T 空间抖动性和该写入功率的值显示在表 3 中。在表 3 中, 3T 空间抖动性的值和写入功率显示在“老化前记录”一栏中。

然后, 将实施例 5、9、10 和 11 的各盘片保持在 105℃ 的环境中 3 小时(老化试验)。然后, 检索记录部分(下文有时称为“老化后”), 并测量 3T 空间抖动性。该 3T 空间抖动性的值列在表 3 中。在表 3 中, 3T 空间抖动性的值显示在“老化后”一栏中。

- 5 此外, 在老化前在该记录部分上记录 EFM 随机信号, 同时在老化试验后改变写入功率(下文有时称为“老化后记录”), 并测量 3T 空间抖动性。最小的 3T 空间抖动性的值和写入功率显示在表 3 中。在表 3 中, 3T 空间抖动性的值和写入功率显示在“老化后记录”一栏中。

- 与常规的环境测试相比, 这个老化试验是在非常严格的条件下进行。因此,
10 如果经过此老化测试后的性能变差, 仍可认为这种盘片的性能在实际的用途中具有足够的可靠性。

以 1.2 米/秒的线速度进行记录标记物的检索。

虽然实施例 4 的盘片的噪音有些明显, 但是老化前记录的 3T 空间抖动性最多为 40 纳秒, 因而此盘片在实际中已够用了。

- 15 实施例 9 的盘片老化前记录的抖动性(3T 空间抖动性的值)要好于实施例 4 的盘片, 这是因为 Sn 的含量高的缘故(x 的值高)。但是, 老化后记录的 3T 空间抖动性的值是 48.8 纳秒, 这个值稍微高了些。另一方面, 对于实施例 5、10 和 11 的将 In 加到含有少量 Sn(小的 x)的组合物中的各盘片, 发现其老化后记录的 3T 空间抖动性的值得到提高。

- 20 从使用基本上相同的记录层组合物的实施例 10 和实施例 11 之间的比较来看, 当使用 Ag 作为反射层时, 其老化后的记录性能更好些。

此外, 在任何盘片上都没有显示老化前的记录部分中由于老化试验而有抖动性变差的现象。而且还发现非晶态标记物足够稳定。

25 实施例 12 和比较例 7

除了加入 Te 以外, 以与上述相同的方式(实施例 4-11 和比较例 6)制造盘片, Te 的含量是 5 原子%(实施例 12)或 11 原子%(比较例 7), 然后评估各盘片。在各盘片中, 当记录层组合物以 $(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y-w}\text{Ge}_y\text{Te}_w$ 表示时, 膜的厚度以及 x、y 和 w 的值列在表 4 中。

表 4

	元素	膜厚度						组合物				噪音 (dBm)	3T 空间抖动性/写入功率			备注
		ZnS-SiO ₂	记录层	ZnS-SiO ₂	AlTa	CeN	Ag	x	y	z	w		老化前记录	老化后	老化后记录	
实施例 12	—	80	15	30	200	—	—	0.22	0.14	0	0.05	—	25.7ns/26mW	24.1ns	39.8ns/28mW	
比较例 7	—	80	15	30	200	—	—	0.22	0.11	0	0.11	—	—	—	—	反射率 12%

对于实施例 12 的盘片, 获得其与上述实施例 5 和 10 相同水平的老化后的记录性能, 发现加入 Te 对于老化后的记录性能是有利的。实施例 12 的盘片的结晶部分的反射率是 16.6%, 这个值稍微低于其它实施例的盘片的反射率。

比较例 7 的盘片是不可实际使用的相变光盘, 因为其结晶态的反射率低到 12.1 % , 并且其信号振幅也低。

此外, 在实施例 12 的盘片中也没有发现老化前的记录部分的抖动性由于老化试验而变差的现象, 而且还发现其非晶态标记物足够稳定。

实施例 13-17

10 为了测量用于光学记录媒体的记录层的相变记录材料的组成, 使用酸溶解 ICP-AES(Inductively coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, 可诱导地耦合的等离子体-原子发射光谱测定法)和 X 射线荧光分析仪。至于酸溶解 ICP-AES, 它使用 JOBIN YVON 制造的 JY 38 S 作为分析仪。将记录层溶解在稀释的 HNO_3 中, 采用矩阵匹配校准法进行定量评估。至于 X 射线荧光分析仪, 它使用 Rigaku
15 Denki Kogyo K.K.制造的 RIX3001。

使用 PULSTEC INDUSTRIAL Co., Ltd.制造的 DDU1000, 通过向具有 0.8mW 的检索功率的槽施加聚焦伺服和跟踪伺服, 从而测量盘片的性能。

在直径为 120 毫米、厚度为 1.2 毫米、具有槽宽大约为 0.5 微米、槽深大约为 40 纳米、槽间距为 1.6 微米的导向槽的圆盘形聚碳酸酯基底上, 采用溅射法形
20 成 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层、Ge-Sb-Sn-M1 记录层、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层和 $\text{Al}_{99.5}\text{Ta}_{0.5}$ 合金反射层, 从而制得 2 种类型的相变光盘, 其中 M1 分别为 Tb 和 Gd(实施例 13 和实施例 14)。即, 在实施例 13 中, 将 Tb 用作元素 M1; 在实施例 14 中, 将 Gd 用作元素 M1。

然后, 制得除了反射层为 Ag 反射层、在反射层和保护层之间插入氮化锆层
25 以外, 其余与实施例 4 相同的相变光盘(实施例 15)。类似地, 制得除了反射层为 Ag 反射层、在反射层和保护层之间插入氮化锆层以外, 其余分别与实施例 13 和 14 相同的相变光盘(实施例 16 和 17)。在使用 Ag 反射层的情况中将氮化锆插入反射层和保护层之间的原因, 是为了防止 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保护层和 Ag 反射层之间的元素的相互扩散。

30 当记录层组合物以 $(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y-z}\text{Ge}_y\text{M1}_z$ 表示时, 实施例 4、13 和 14 的各盘片的元素 M1、层结构、膜厚度以及 x、y 和 z 的值都列在表 5 中。

表 5

	元素	膜厚度(纳米)						组成			噪音 (dBm)
		ZnS-SiO ₂	记录层	ZnS-SiO ₂	AlTa	GeN	Ag	x	y	z	
实施例 4	MI	80	18	30	200	—	—	0.2	0.18	0	-49.6
实施例 13	Tb	80	18	30	200	—	—	0.2	0.14	0.03	-59.7
实施例 14	Gd	80	18	30	200	—	—	0.2	0.14	0.04	-58.8
实施例 15	-	90	16	17	-	3	150	0.31	0.17	0	-
实施例 16	Tb	90	16	17	-	3	150	0.31	0.15	0.03	-
实施例 17	Gd	90	16	17	-	3	150	0.31	0.15	0.04	-

使各盘片进行初始晶体化, 具体如下。即, 将波长为 810 纳米、功率为 1600mW、具有宽约为 1 微米、长约为 150 微米的形状的激光辐射在以 12 米/秒旋转的盘片上, 这样长轴与上述导向槽垂直, 激光以 60 微米/转的供给在半径方向上连续移动。然后, 使用具有波长为 780nm 的激光器和 NA0.5 的传感器的盘片评估装置, 以 4 米/秒的线速度辐射 10mW 的 DC 激光器光线。

实施例 13 和 14 的各盘片在初始晶体化后的结晶部分的反射率都在 19-21% 的范围之内。此外, 实施例 4 的盘片在初始晶体化后的结晶部分的反射率也在 19-21% 的范围之内(参见实施例 4)。

10 以与实施例 4 和实施例 5-8 相同的方式对实施例 13 和 14 的各盘片进行噪音测量。结果列在表 5 中。实施例 13 和 14 的各盘片的噪音小于实施例 4 的盘片的噪音, 并且还发现, 加入镧系元素如 Tb 或者 Gd(即稀土元素)可获得高的减少噪音的效果。

15 然后, 使用具有波长为 780 纳米的激光器和 NA0.5 的传感器的盘片评估装置测量实施例 15-17 的各盘片的反复性重写的耐久性。以 28.8 米/秒的线速度记录 EFM 随机信号, 具体如下文所述。通过依次辐射下述一系列激光脉冲, 从而形成包含于 EFM 信号中的长度为 3T 到 11T 的标记物(T 是参考时钟周期, 为 9.6 纳秒)。

3T: 功率为 P_w 、长度为 2T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.6T 的脉冲。

4T: 功率为 P_w 、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.95T 的脉冲,
20 功率为 P_w 、长度为 1.15T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

5T: 功率为 P_w 、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.4T 的脉冲,
功率为 P_w 、长度为 1.55T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

6T: 功率为 P_w 、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲,
功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 P_w 、
25 长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

7T: 功率为 P_w 、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.4T 的脉冲,
功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、
长度为 1.5T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

8T: 功率为 P_w 、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲,
30 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、
长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1.1T

的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

9T: 功率为 P_w 、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.4T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1.5T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

10T: 功率为 P_w 、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

11T: 功率为 P_w 、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.4T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1.5T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.3T 的脉冲。

在用于形成标记物的脉冲之间辐射擦除功率 P_e 。将用于形成 3T 标记物的脉冲的辐射位置转移到由 0.3T 产生的 EFM 随机信号中 3T 标记物的原始位置之前(在 EFM 信号中, 辐射在该原始 3T 标记物之前进行), 并将用于形成 4T 标记物的脉冲的辐射位置转移到由 0.1T 产生的 EFM 随机信号中 4T 标记物的原始时间之前。由此可使待形成的标记物接近原始 EFM 随机信号。此外, 在记录时中, $P_e/P_w = 8mW/26mW$ 。

实施例 15-17 的各盘片的反复性重写的次数和 3T 空间抖动性之间的关系显示在图 7 中。以 1.2 米/秒进行检索。实施例 15-17 的各盘片在反复性重写的次数为 1000 次后提供了可靠的抖动性, 并且已发现, 这些盘片在实际应用中没有问题。但是, 对于实施例 15, 因为反复性重写的次数进一步增加, 所以在重写达 2000 次时, 其 3T 空间抖动性为 46.3 纳秒。据认为由于在实施例 15 的盘片的相变记录材料中不含有镧系元素即稀土元素的缘故, 结晶速率因反复性重写而下降, 且标记物的擦除不完全, 从而使得抖动性增加。另一方面, 将镧系元素(Tb、Gd)掺入相变记录材料中的实施例 16 和 17 的各盘片, 即使在重写 2000 次以后仍显示出良好的抖动性值。这被认为是由于加入了镧系元素而使得由于反复性重写次数的增加而引起的结晶速率的下降被减少的原因所致。

参考实施例 1

进行下述试验,以检测用于实施例 15 的盘片的记录层组合物是否适用于结晶标记物的形成,即它是否能在溅射了记录层后在非晶态膜中记录结晶标记物。

除了将邻近基底的 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层的膜厚度调整到 150 纳米以外,其余都以
5 相同于实施例 15 的方式制造用于本试验的盘片。这是因为,实施例 15 的盘片的非晶态膜在已进行了记录层的溅射的状态下(在形成结晶标记物的情况下的非记录态)的反射率低,并且无法进行聚焦伺服,因而使本试验的 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层的膜厚度比实施例 15 的厚,以增加非晶态膜的反射率,从而可进行聚焦伺服。将邻近基底的 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层制成 150 纳米厚的结果,是非晶态膜的反射率为 7%,从
10 而可进行聚焦伺服和跟踪伺服。

使用盘片评估装置(Pulstec Industrial Co., Ltd.制造的 DDU1000),以 28.8 米/秒的线速度辐射 5-20mW 的 DC 激光器光线。但是,根本就没有发生晶体化。考虑到实施例 15 中擦除功率 P_e (擦除功率是将非晶态标记物擦除的功率,即晶体化功率)为 8mW,5-20mW 的上述 DC 激光器光线提供了一个相当宽的激光功率范围,
15 以确定结晶标记物是否形成。由于即使使用了上述这样宽范围的激光器功率也没有形成结晶相标记物,所以可以认为在此盘片的非晶态膜上结晶标记物的记录是非常困难的。即,可以认为在膜形成之后,在盘片的非晶态记录层中基本上并没有立即存在晶核。或者即使存在晶核,其致密程度也没有达到形成结晶标记物的程度。

20 此外,当将上述 DC 激光器光线辐射几次时,发生了晶体化,并且观察到反射率的增加。但是,反射率的增加并不一致,而且还观察到有可能结晶的部分和很难结晶的部分相互混合。这表明,在实施例 15 的记录层组合物中,晶核并不是一开始就以可形成具有高信号质量的结晶标记物的数量存在。因此,即使进行预处理,如在该盘片上使用激光器进行辐射,处于非晶态的记录层中的晶核在开始
25 时也还是少量的,因而难以形成具有记录性能的可在实际中使用的结晶标记物。

因此,已发现在处于非晶态的本发明的相变记录材料中,晶核的密度非常低,尤其是在采用溅射法形成膜后的非晶态中。因此,已发现在使用这种相变记录材料的信息记录媒体上,实施以结晶态为记录标记物的记录方法是非常困难的。

30 实施例 18 和 19 以及比较例 8 和 9

为了测量用于光学记录媒体的记录层的相变记录材料的组成,使用到酸溶解

ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, 可诱导地耦合的等离子体-原子发射光谱测定法)和 X 射线荧光分析仪。至于酸溶解 ICP-AES, 它使用 JOBIN YVON 制造的 JY 38 S 作为分析仪。将记录层溶解在稀释的 HNO_3 中, 采用矩阵匹配校准法进行定量评估。至于 X 射线荧光分析仪, 它使用 Rigaku 5 Denki Kogyo K.K.制造的 RIX3001。

使用 PULSTEC INDUSTRIAL Co., Ltd.制造的 DDU1000, 通过向具有 0.8mW 的检索功率的槽施加聚焦伺服并跟踪伺服, 从而测量盘片的性能。

在直径为 120 毫米、厚度为 1.2 毫米、具有槽宽大约为 0.5 微米、槽深大约为 40 纳米、槽间距为 1.6 微米的导向槽的圆盘形聚碳酸酯基底上, 采用溅射法形成 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层、Ge-Sb-Sn-M1 记录层、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 层、Ta 层和 Ag 反射层, 从而制得 M1 为 In 的的相变光盘(实施例 18 和 19 以及比较例 8)。在使用 Ag 反射层的情况中将 Ta 层插入该反射层和保护层之间的原因, 是为了防止 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保护层和 Ag 层之间的元素相互扩散。在比较例 9 中, 没有使用 In(作为元素 M1), 而是形成了一 $\text{Ag}_{99.5}\text{Ta}_{0.5}$ 反射层代替了 Ta 层和 Ag 反射层。

15 对于各个盘片, 当其记录层组合物以 $(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y-z}\text{Ge}_y\text{Ml}_z\text{Ta}_w$ 表示时, 其膜厚度和 x、y、z 和 w 的值列在表 6 中。

表 6

	元素	膜厚度						组合物				噪音 (dBm)	3T 空间抖动性/写入功率			备注
		ZnS-SiO ₂	记录层	ZnS-SiO ₂	AlTa	Ta	Ag	x	y	z	w		老化前记录	老化后	老化后记录	
实施例 18	In	88	15.5	24	—	4	185	0.15	0.07	0.11	0.04	—	23.2ns/32mW	—	—	记录线速度 28.8m/s
实施例 19	In	80	18	23	—	2	200	0.17	0.04	0.13	0.08	—	34.9ns/42mW	—	—	记录线速度 38.4m/s
比较例 8	In	88	15.5	24	—	4	185	0.16	0	0.13	0.04	—	—	—	—	无法形成非晶态记录
比较例 9	—	80	15	30	200	—	—	0.22	0	0	0.05	—	—	—	—	无法形成非晶态记录

使各盘片进行初始晶体化, 具体如下。即, 将波长为 810 纳米、功率为 1600mW、具有宽约为 1 微米、长约为 150 微米的形状的激光辐射在以 12 米/秒旋转的盘片上, 这样长轴与上述导向槽垂直, 激光以 60 微米/转的供给在半径方向上连续移动。

- 5 然后, 使用具有波长为 780nm 的激光器和 NA0.5 的传感器的盘片评估装置, 测量实施例 18、19 和比较例 8 和 9 各盘片在重写 10 次后的记录信号性能。

在实施例 18 的盘片上, 在下述条件下进行记录。

- 以 28.8 米/秒的线速度记录 EFM 随机信号, 具体如下文所述。通过依次辐射下述一系列激光脉冲, 从而形成包含于 EFM 信号中的长度为 3T 到 11T 的标记物
10 (T 是参考时钟周期, 为 9.6 纳秒)。

3T: 功率为 P_w 、长度为 1.4T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.85T 的脉冲。

4T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲,
功率为 P_w 、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.4T 的脉冲。

- 5T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.45T 的脉冲,
15 功率为 P_w 、长度为 1.4T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.4T 的脉冲。

6T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲,
功率为 P_w 、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 P_w 、
长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.4T 的脉冲。

- 7T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲,
20 功率为 P_w 、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.45T 的脉冲, 功率为
 P_w 、长度为 1.4T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.4T 的脉冲。

- 8T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲,
功率为 P_w 、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 P_w 、
长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 0.9T
25 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.4T 的脉冲。

9T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲,
功率为 P_w 、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 P_w 、
长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.45T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为
1.4T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.4T 的脉冲。

- 30 10T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲,
功率为 P_w 、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 P_w 、

长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.4T 的脉冲。

- 11T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲,
5 功率为 P_w 、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.1T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 0.9T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.45T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1.4T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.4T 的脉冲。

- 在用于形成标记物的上述脉冲之间辐射擦除功率 P_e 。记录过程中的 $P_e/P_w =$
10 0.27。

进行 10 次重写后的 3T 空间抖动性和 P_w 的值显示在表 6 中。以 1.2 每/秒进行检索。从表 6 中可以发现, 实施例 18 的盘片具有优异的重写抖动性。代表 Ge 含量的 y 值为 0.07, 与例如实施例 1 的 y 值相比, 这个值相当地小。这表明, 与具有相同水平的结晶速率的盘片相比, 通过加入 Te 或 In 可减少 Ge 的量。

- 15 在下述条件下在实施例 19 的盘片上进行记录。以 38.4 米/秒的线速度记录 EFM 随机信号, 具体如下文所述。通过依次辐射下述一系列激光脉冲, 从而形成包含于 EFM 信号中的长度为 3T 到 11T 的标记物(T 是参考时钟周期, 为 7.2 纳秒)。

3T: 功率为 P_w 、长度为 1.81T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.75T 的脉冲。

- 20 4T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 0.94T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.31T 的脉冲。

5T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.31T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1.38T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.31T 的脉冲。

- 6T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲,
25 功率为 P_w 、长度为 0.94T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 0.94T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.31T 的脉冲。

7T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 0.94T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.31T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 1.38T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 0.31T 的脉冲。

- 30 8T: 功率为 P_w 、长度为 1T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲, 功率为 P_w 、长度为 0.94T 的脉冲, 功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲, 功率为

Pw、长度为 0.94T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 0.94T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 0.31T 的脉冲。

9T: 功率为 Pw、长度为 1T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 0.94T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 0.94T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.31T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 1.38T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 0.31T 的脉冲。

10T: 功率为 Pw、长度为 1T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 0.94T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 0.94T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 0.94T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 0.94T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 0.94T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 0.31T 的脉冲。

11T: 功率为 Pw、长度为 1T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 0.94T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 0.94T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.06T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 0.94T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 1.31T 的脉冲，功率为 Pw、长度为 1.38T 的脉冲，功率为 0.8mW、长度为 0.31T 的脉冲。

在用于形成标记物的上述脉冲之间辐射擦除功率 P_e 。此外，将用于形成 3T 标记物的脉冲的辐射位置转移到由 0.06T 产生的 EFM 随机信号中 3T 标记物的原始位置之前(在 EFM 信号中，辐射在该原始 3T 标记物之前进行)。由此可使要形成的标记物接近于原始的随机信号。在记录过程中 $P_e/P_w = 0.25$ 。

10 次重写后的 3T 空间抖动性和 Pw 的值显示在表 6 中。以 1.2 米/秒的速度进行检索。从表 6 中可以发现，实施例 19 的盘片具有优异的重写抖动性。代表 Ge 量的 y 值为 0.04。已发现通过加入 Te 或 In 可减少 Ge 的量。这表明与具有相同水平的结晶速率的盘片相比，掺入 Te 或 In 可降低 Ge 的量。

另一方面，在不含有 Ge 的比较例 8 和 9 的各盘片上，以最多为 38.4 米/秒的线速度无论如何都不能充分地形成非晶态标记物。因此，基本上难以将其用作信息记录媒体。

根据本发明可获得其相变速率高的相变记录材料，在该材料上可进行高速的记录/擦除，其储存稳定性优异、信号强度高、可进行高速晶体化。并且根据本发明可获得使用这种材料的信息记录媒体。当将本发明的相变记录材料用于可重写的信息记录媒体时，可获得特别有利的记录性能。

此外，当将本发明的相变记录媒体用于光学记录媒体尤其是可重写的光学记录媒体时，可获得具有以下性能的光学记录媒体：在其上可进行高速记录/擦除、其非晶态标记物的储存稳定性优异、抖动性优异、具有高的反射率和信号振幅、反复性重写性能优异，以及在经过了长时间储存的记录标记物上进行重写时的重写性能优异。

此外，通过使用本发明的相变记录材料，可获得具有高产率的信息记录媒体。尤其是当将本发明的相变记录材料用于光学记录媒体时，可以获得易于进行初始晶体化且其产率明显提高的光学记录媒体。

已结合特殊实施方式对本发明进行了详细的描述。但是，对于本领域熟练的技术人员来说显而易见的是，可在不偏离本发明的范围的情况下，对本发明进行各种改变和修改。

本文将2002年3月5日提交的日本专利申请第2002-059005号、2002年7月11日提交的日本专利申请第2002-202744号和2002年11月6日提交的日本专利申请第2002-322708号的全部公开内容，包括说明书、权利要求书、附图和摘要都纳入作为参考。

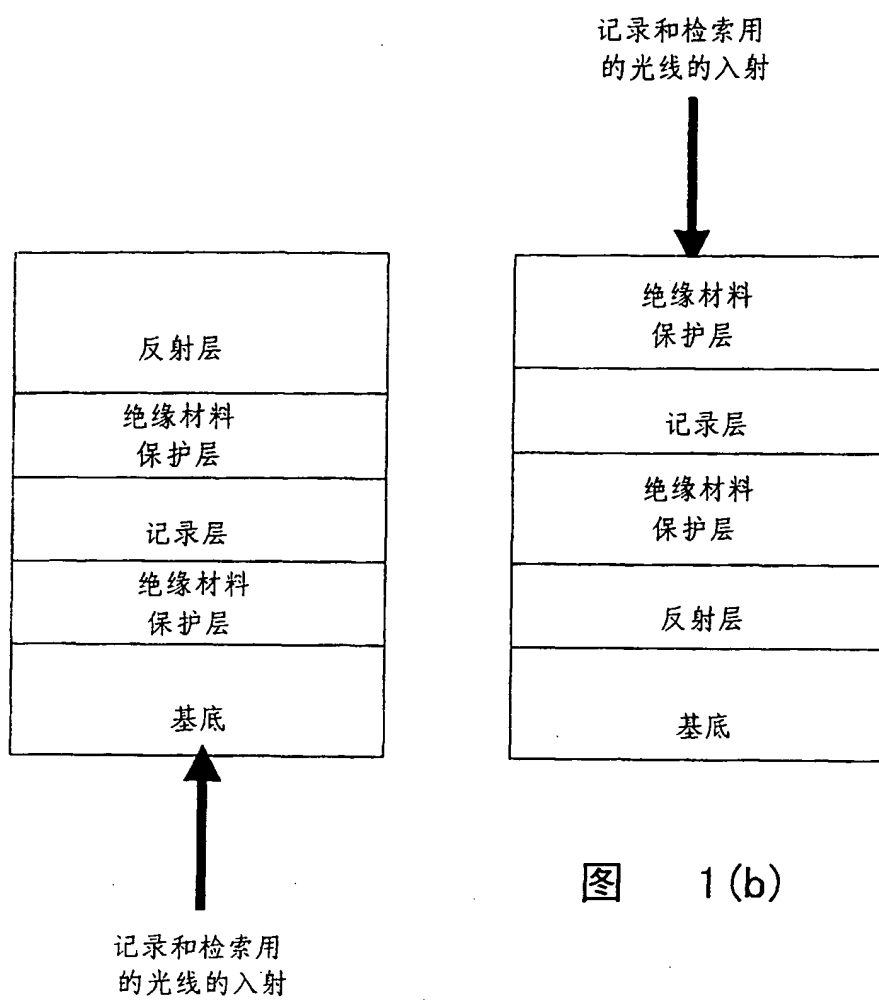


图 1(a)

图 1(b)

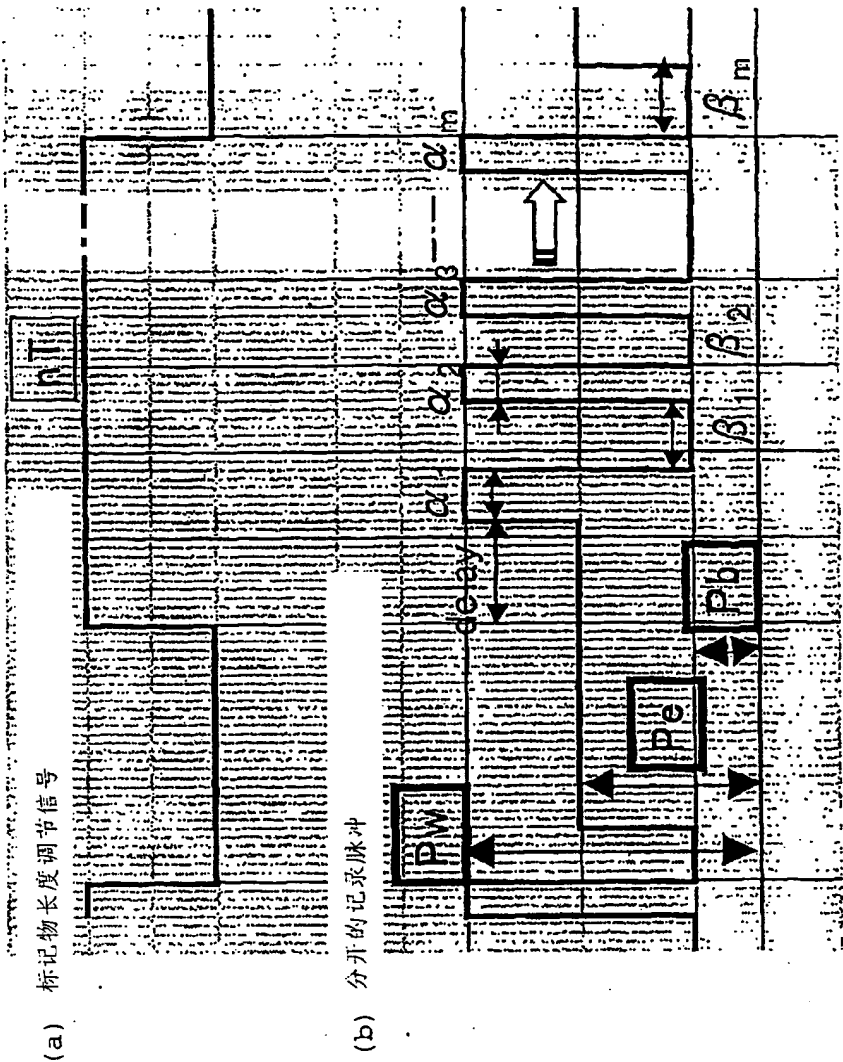


图 2

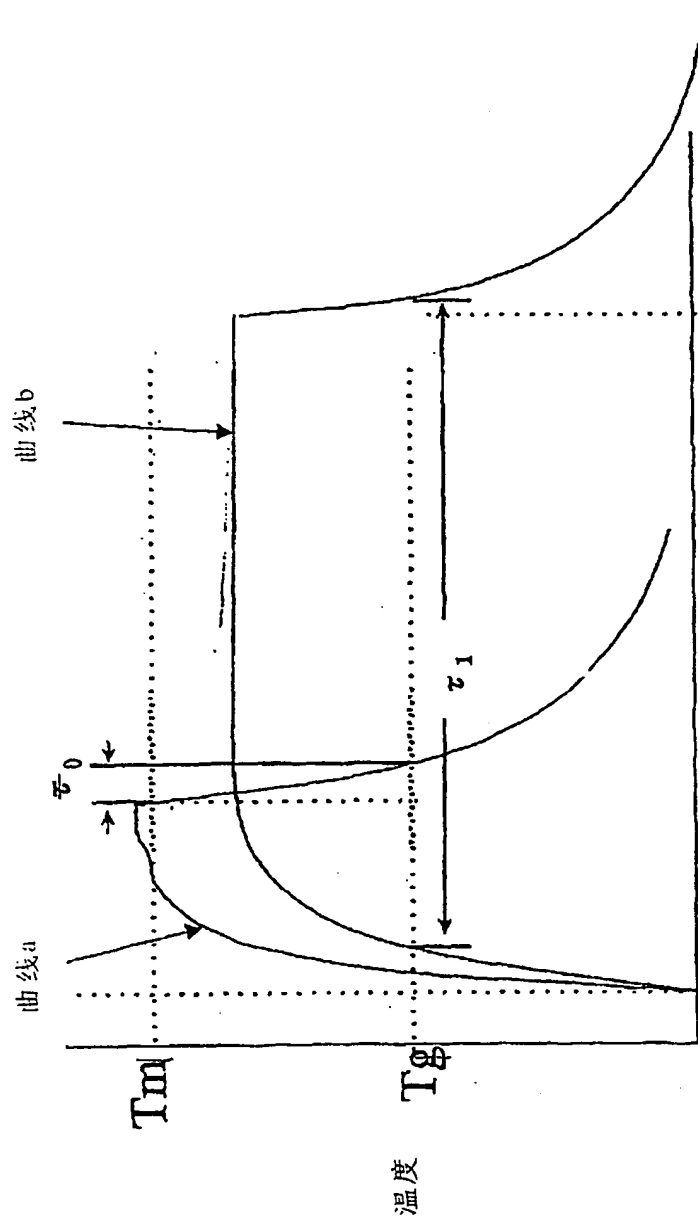


图 3

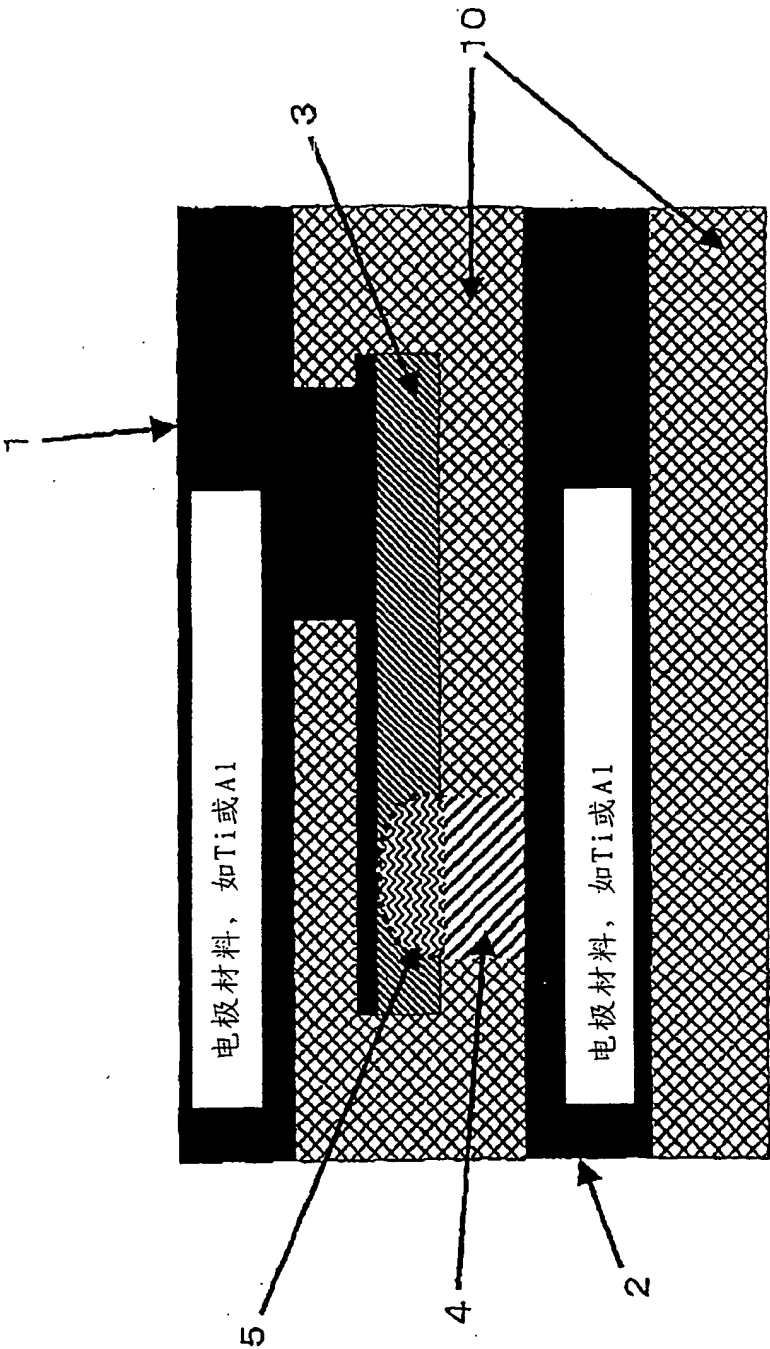


图 4

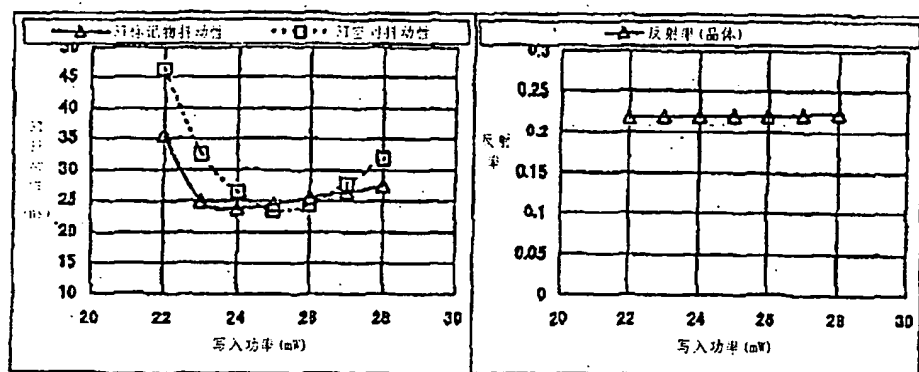


图 5(a)

图 5(b)

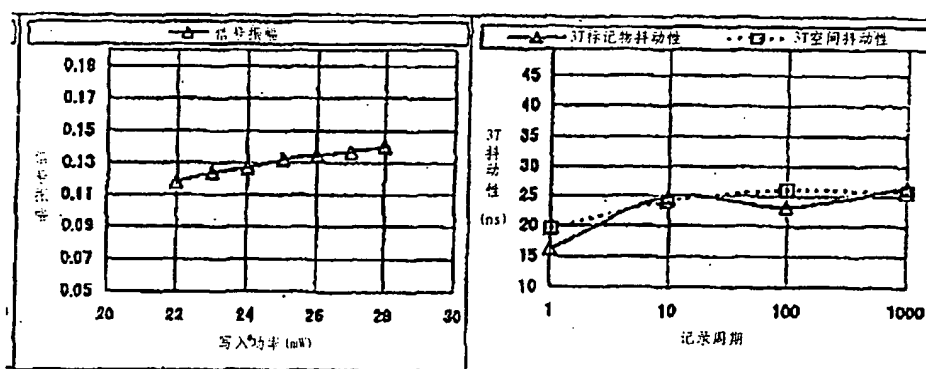


图 5(c)

图 5(d)

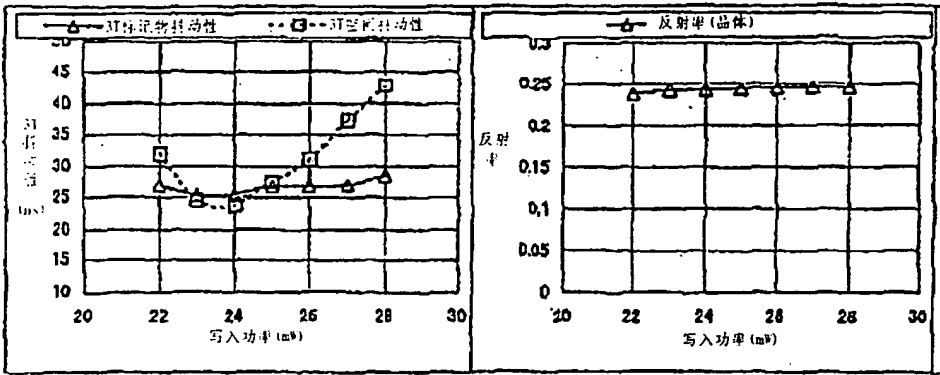


图 6(a)

图 6(b)

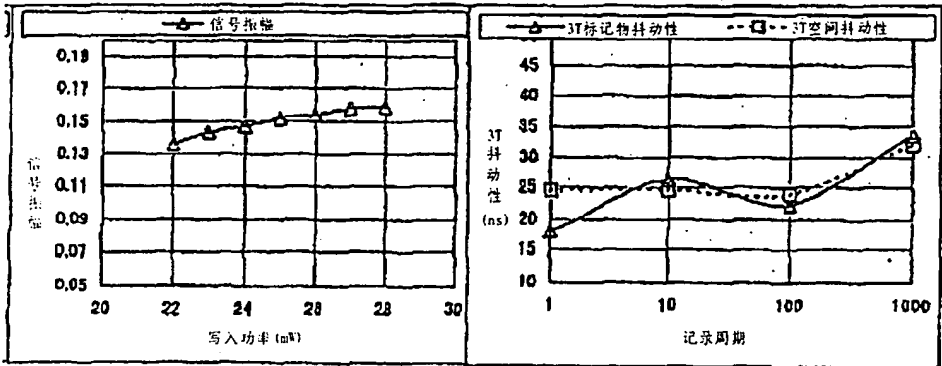


图 6(c)

图 6(d)

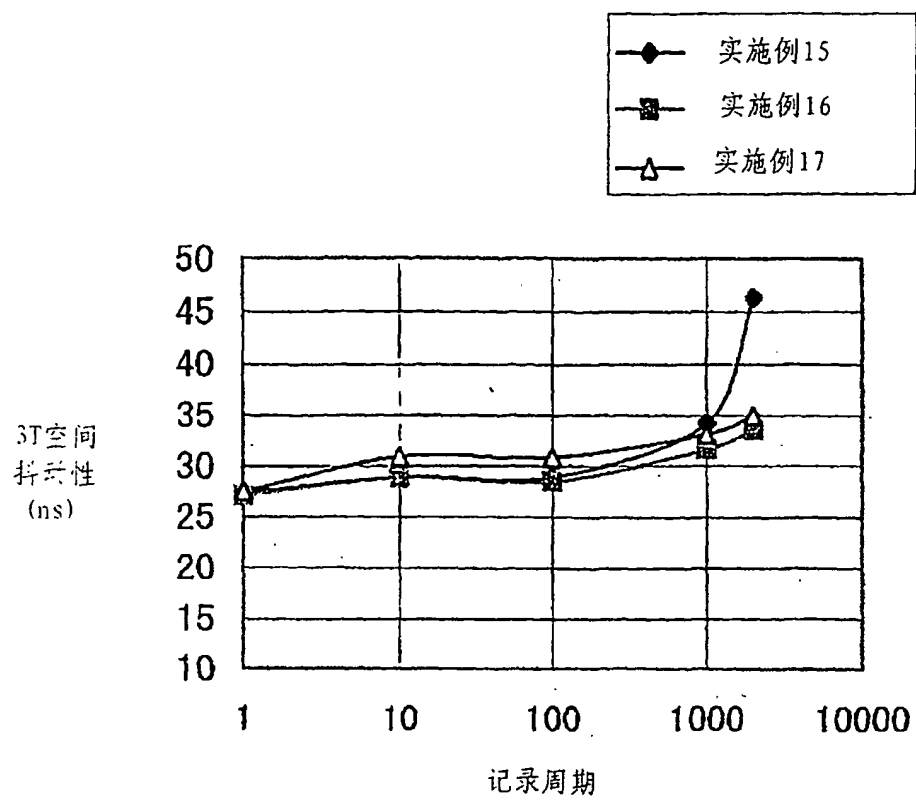


图 7